
West Virginia University Libraries
3 0802 102291660 6

ZUR ERKENNTNIS DER KOLLOIDE.

ZSIGMONDY

LOCKED
CAGE

1905

OLD BOOKS

DO NOT CIRCULATE

Fr. Fichter.

PROF. DR FR. FICHTER
Marschalkenstr. 24
— BASEL —

Zur Erkenntnis der Kolloide.

.....

Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie.

Von

Richard Zsigmondy.

Mit 6 Textfiguren und 4 Tafeln.



Verlag von Gustav Fischer in Jena.
1905.

RECEIVED
SEP 1 1964
WEST VIRGINIA UNIVERSITY
MEDICAL CENTER LIBRARY

VERLAG VON GUSTAV FISCHER IN JENA.

Lehrbuch der Experimentalphysik in elementarer Darstellung.

Von Dr. Arnold Berliner. Mit 3 lithographischen Tafeln und 695 zum Teil farbigen Abbildungen. 1903. Preis: 14 Mark, geb. 16 Mark 50 Pf.

Diesem Buche, das für alle bestimmt ist, die einer Einführung in die Physik bedürfen, also für Physiker der ersten Semester, für Mediziner, für Chemiker usw. hat Professor L. Hermann-Königsberg folgendes Vorwort vorausgeschickt:

Vorwort.

Da zu dem Interessentenkreise, welcher dem Herrn Verfasser des vorliegenden Werkes vorgeschwebt hat, auch die Studierenden der Medizin und die Aerzte gehören, gebe ich gern seinem Wunsche folge, dem Buche einige einführende Worte vorauszuschicken.

Mir erscheint dasselbe, wenn auch die darin enthaltenen Dinge in unzähligen Lehrbüchern behandelt sind, durchaus originell. Es stellt sich nicht, wie im allgemeinen die letzteren, die Aufgabe, eine möglichst vollständige Darstellung der physikalischen Erscheinungen zu liefern, sondern sucht den Leser in fesselndem Vortrag in die tieferen Ursachen der Erscheinungen einzuführen, ohne wesentlich mehr vorauszusetzen als Aufmerksamkeit, und den ernsten Wunsch, wirklich zu begreifen. Mit großer Geschicklichkeit hat es der Herr Verfasser verstanden, selbst schwierige Dinge, welche mancher vielleicht ohne Anwendung höherer Rechnungsarten kaum darstellbar findet, in knapper Form vollkommen verständlich zu machen.

Ich wünsche dem Werk den verdienten Erfolg, namentlich in dem eingangs bezeichneten Kreise, an welchen allein ich mich mit einiger Berechtigung wenden darf.

Zwei Dinge sind es, die das vorliegende Werk besonders auszeichnen und seine Existenz völlig berechtigt erscheinen lassen.

Einmal ist es der Umstand, daß das Werk wirklich **elementar** gehalten ist, was von besonderer Wichtigkeit ist für die **Studierenden der Physik in den ersten Semestern,** für **Mediziner, Chemiker** und jeden, der sich in die Physik von Grund aus einführen lassen will oder sie als Hilfswissenschaft benutzen muß.

Elementar ist das vorliegende Buch vor allem in der Form des Vortrags, d. h. in der Ausführlichkeit der Darstellung.

Elementar ist das Buch auch insofern, als es an mathematischen Kenntnissen so gut wie nichts voraussetzt.

Elementar ist es auch durch die einfache Gliederung des Stoffes, d. h. durch seine Uebersichtlichkeit.

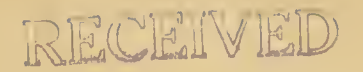
Aus diesem Bestreben, die Uebersichtlichkeit zu wahren, erklärt sich, daß die Gruppierung in manchen Teilen des Buches von der herkömmlichen weit abweicht.

Es war z. B. bisher üblich, die Polarisation des Lichtes mit der Doppelbrechung des Lichtes zusammen zu behandeln, ein Fehler, der sich oft dadurch rächt, daß der Lernende keine von beiden begreift. Wenn man aber die Darstellung der beiden Vorgänge vollkommen voneinander trennt, so verschwindet ein großer Teil der Schwierigkeiten ganz von selbst. Ganz ähnlich geht es mit einer großen Zahl anderer Dinge.

Das zweite hervorzuhebende Moment ist das, daß **die Darstellung veraltete Anschauungen durch die jetzt herrschenden ersetzt.** In allererster Linie gilt dies von der Darstellung der **optischen Instrumente,** die in dem vorliegenden Buch nach der **Abbeschen Theorie** behandelt werden. Es ist dringend notwendig, endlich auch die elementare Darstellung der optischen Instrumente mit Hilfe der Lehre von der „Strahlenbegrenzung" und des Begriffs der „Pupillen" durchzuführen, um diejenige Uebersichtlichkeit über die Wirksamkeit der optischen Instrumente zu erzielen, die ohne diese Begriffe gar nicht möglich ist.

Die Figuren, die die Darstellung begleiten, sind die üblichen. **Neu dagegen sind die Klappenfiguren auf den dem Buche angehängten Tafeln.** Sie sind ein sehr bequemes und zweckmäßiges Hilfsmittel, um die Mißverständnisse zu vermeiden, zu denen die ebenen Figuren bei der perspektivischen Darstellung räumlicher Dinge so leicht verführen.

Nach alledem dürfte mit dem vorliegenden Lehrbuch ein Werk erschienen sein, das allen Anforderungen in bezug auf eine musterhafte elementare Darstellung der Experimentalphysik gerecht zu werden vermag.



SEP 11 1964

WEST VIRGINIA UNIVERSITY
MEDICAL CENTER LIBRARY

Zur Erkenntnis der Kolloide.

Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie.

Von

Richard Zsigmondy.

Mit 6 Textfiguren und 4 Tafeln.



Verlag von Gustav Fischer in Jena.
1905.

QP595
.L75
1905

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort.

Ein Teil der in dem vorliegenden Buche mitgeteilten Ausführungen und Beobachtungen war ursprünglich für die Zeitschrift für physikalische Chemie bestimmt; die Tatsache aber, daß die von SIEDENTOPF und mir ausgearbeitete Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen das Interesse weiterer Kreise erregt hat, gab mir Veranlassung, die Resultate meiner ultramikroskopischen Untersuchungen von Flüssigkeiten und die dabei gesammelten Erfahrungen auch den Vertretern anderer Zweige der Wissenschaft leicht zugänglich zu machen, umsomehr, als die Beachtung derselben auch anderen Forschern, welche sich auf dem gleichen Gebiete betätigen wollen, von Nutzen sein kann. — Die Berechtigung zu diesem Schritt wird vielleicht auch damit begründet werden können, daß das Problem, das ich mir gestellt hatte, nicht nur für den Physiker und Chemiker sondern für jeden, der sich mit Naturwissenschaft befaßt, von Interesse sein dürfte.

Es sollte an einer Reihe von Beispielen dargetan werden, wie durch zunehmende Zerteilung eines festen Körpers — des metallischen Goldes — sich die Eigenschaften desselben ändern, und zwar sollte die Zerteilung des Körpers so weit als tunlich fortgesetzt werden, womöglich bis zu molekularen Dimensionen; ebenso sollten Größe und Verhalten der in jenen Zerteilungen enthaltenen Einzelteilchen soweit als möglich auf das Genaueste ermittelt werden.

Wie man aus den folgenden Abschnitten erfahren wird, hängt das genannte Problem mit der Frage nach der Natur der kolloidalen Lösungen innig zusammen, und die letztere bildet auch den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung.

Wie wenig unsere Erkenntnis darin fortgeschritten ist, beweisen die Diskussionen über die Frage, ob die kolloidalen Lösungen homogene oder heterogene Gebilde sind, und ob es kontinuierliche Übergänge von den kolloidalen zu den kristalloiden Lösungen gibt oder nicht. Da bei früheren Diskussionen die Bezeichnungen „Lösung“ und „Suspension“ häufig in nicht einheitlichem Sinne gebraucht worden sind, so schien es zur Klärung der Sachlage erforderlich, auf die Begriffe, welche mit diesen Ausdrücken verbunden werden, zunächst einzugehen.

Der Titel des Buches: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ könnte zu der Vermutung führen, daß ich über den Bau der Hydrogele oder Gallerten nähere Auskunft erteilen könnte. Darüber sind nur in Kap. XX einige Bemerkungen eingeschaltet. Für die exakte Erforschung eines großen, umfangreichen Gebietes ist es aber immer der vorteilhafteste Weg, vom Einfachsten zum Komplizierten vorzudringen. In den Lösungen der Kolloide liegen nun viel einfachere Verhältnisse vor wie in den Gallerten; sie enthalten gewissermaßen die Bausteine, aus welchen die letzteren sich aufbauen, und überall wo wir vor der eintretenden Koagulation das Auftreten ultramikroskopischer Teilchen wahrnehmen, können wir annehmen, daß diese auch Bestandteile des Hydrogels bilden; erst wenn wir über ihre Beschaffenheit selbst näheren Aufschluß bekommen haben, wird die Theorie sich erfolgreich mit den der direkten Beobachtung unzugänglichen, feinsten Strukturen von Gallerten befassen können.

Aber auch die kleinen Teilchen in den Hydrosolen, welche ich eben mit Bausteinen verglichen habe, weisen eine solche Mannigfaltigkeit in Größe, Beschaffenheit und Verhalten auf, daß es auch hier für den ersten Anfang erforderlich ist, sich auf einen Fall zu beschränken, bei welchem die Verhältnisse besonders einfach liegen. Wie schon erwähnt, wurden dafür die Zerteilungen des metallischen Goldes gewählt. Die in ihnen enthaltenen, winzigen Goldteilchen sollen eingehend betrachtet werden, sowie ihre Entstehung und ihr Verhalten zu einander und zu den Teilchen anderer Kolloide. Unter Bezugnahme auf frühere Arbeiten soll gezeigt werden, daß sie sich durchaus nicht indifferent gegen andere Kolloide verhalten, und daß, wenn sie mit anderen Kolloiden in Beziehung treten, oft Produkte gebildet werden, die schon vielfach chemische Verbindungen vorgetäuscht haben.

Endlich sind noch eigene ultramikroskopische Beobachtungen verschiedener Hydrosole und diejenigen anderer Forscher, soweit sie bis jetzt publiziert sind, hier aufgenommen oder kurz besprochen.

Wer die Mannigfaltigkeit, welche diese einfachsten Verhältnisse bereits aufweisen, vor Augen hat, wird zur Überzeugung gelangen, daß wir bei der Erforschung der Kolloide vor einer großen, umfangreichen Wissenschaft stehen, zu deren Aufbau bis jetzt kaum die ersten Anfänge vorliegen.

Jena, im Mai 1905.

R. Zsigmondy.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Über Lösung und Homogenität. Der ältere, noch immer bestehende Begriff „Lösung“ stimmt nicht vollkommen überein mit demjenigen, welcher sich auf Grund der Verallgemeinerung der Gasgesetze herausgebildet hat.

Da durch den Gebrauch des Wortes „Lösung“ in verschiedenem Sinne schon wiederholt Mißverständnisse hervorgerufen wurden, so seien einige Worte über diesen Gegenstand gestattet.

Der Begriff „Lösung“ ist einer der vielen, deren Umfang früher gegeben ist als ihr Inhalt. Der ältere Begriff umfaßt nicht nur die Lösungen der Kristalloide, sondern auch sämtliche früher bekannte, kolloidale Lösungen; GRAHAM zählt hierher u. A. die Lösungen von Eiweiss, Leim, Gummi, Eisenoxyd, Berliner Blau etc., BERZELIUS zählte zu den Lösungen die des CASSIUS'schen Purpurs auf Grund ihres homogenen Aussehens. — Man spricht allgemein von verdünnten, wässerigen Lösungen von Zinnchlorid, Eisenchlorid, obgleich diese Lösungen zum Teil hydrolytisch gespalten sind und einen Mangel an Homogenität aufweisen.

Als Beispiel einer älteren Definition des Begriffes „Lösung“ sei diejenige, welche sich in FEHLING's Handwörterbuch der Chemie findet, angeführt:

„Als Lösung bezeichnet man die gleichmäßige Verteilung eines Körpers in einer Flüssigkeit zu einer in allen Teilen homogenen und ebenfalls dem tropfbarflüssigen Zustande angehörenden Masse. Je nachdem der gelöste Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, unterscheidet man als Lösung im engeren Sinne, Mischung und Absorption.“

Auch Ostwald und Nernst definieren die Lösungen als homogene Gemenge[1]), physikalische Gemische[2]), homogene Phasen[3]). Es wird demnach auch heute noch die Homogenität als das wesentliche Merkmal der Lösungen angesehen.

Auf Grund der glänzenden Erfolge, welche die Verallgemeinerung der Gasgesetze durch van't Hoff mit sich gebracht hat, ist es in der physikalischen Chemie allmählich Gebrauch geworden, als typische Eigenschaften der Lösungen diejenigen anzusehen, welche in ausgesprochenem Maße nur den Lösungen im engeren Sinne zukommen, d. h. solchen von der Beschaffenheit der kristalloiden Lösungen. Als charakteristische Merkmale der kristalloiden Lösungen sind zu erwähnen: Diffussionsvermögen, osmotischer Druck, Kristallisationsfähigkeit des gelösten Körpers aus übersättigten Lösungen (bei Lösungen fester Stoffe).

Es mußte naturgemäß von denjenigen Forschern, welche diese Merkmale als die wesentlichen, den Inhalt des Begriffes Lösung bestimmenden ansehen[4]), die Frage aufgeworfen werden, ob diejenigen Mischungen, welchen die genannten Merkmale ganz oder teilweise fehlen (die kolloidalen Lösungen oder Hydrosole), überhaupt zu den Lösungen zu rechnen seien[5]).

In die Definition sind die erwähnten Merkmale aber garnicht aufgenommen; die Definition bezeichnet als wesentliches Merkmal die Homogenität. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Streitfrage über die Natur der kolloidalen Lösungen, sich auf die Frage nach ihrer Homogenität oder Heterogenität zuge-

1) Ostwald, Grundriß der allg. Chem., 2. Aufl., p. 119.

2) Nernst zählt die Lösungen zu den physikalischen Gemischen und definiert diese als in jedem Punkt physikalisch wie chemisch homogene Komplexe verschiedener Stoffe, Theoret. Chem., 3. Aufl., p. 99.

3) Ostwald, Grundriß, 3. Aufl., p. 313.

4) Es scheint einigen Vertretern dieser Richtung entgangen zu sein, daß neben dem von ihnen angewandten Begriff Lösung noch ein anderer mit viel größerem Umfange existiert und ganz allgemein in Gebrauch ist; ich halte es daher für wenig förderlich, den Ausdruck „Lösung", wenn man von kolloidalen Lösungen spricht, unter Anführungszeichen zu setzen.

5) Nur nebenher sei erwähnt, daß die diesbezüglichen Untersuchungen zu dem Urteile geführt haben: die typischen kolloidalen Lösungen gehören nicht zu den Lösungen. Man erkennt leicht, daß dieses Urteil nicht viel mehr besagt, als: die typischen kolloidalen Lösungen gehören nicht zu den kristalloiden Lösungen, und daß damit keineswegs etwas wesentlich Neues ausgesprochen ist. Wohl aber haben die physikalisch-chemischen Untersuchungen der Kolloide zu äußerst wichtigen Resultaten geführt und ihre Erkenntnis ganz wesentlich gefördert.

spitzt hat. Gerade dieser Umstand hat zu einer wichtigen Bereicherung unserer Kenntnisse geführt. Wir müssen uns darum zunächst mit dem Begriffe Homogenität befassen.

In seinem Werke: „Die heterogenen Gleichgewichte", führt BAKHUIS ROOZEBOOM[1]) aus:

„Wir nennen ein System homogen, wenn es in allen seinen mechanisch isolierbaren Teilen die gleiche chemische Zusammensetzung und dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften hat. Diese Homogenität besteht also in bezug auf die Zusammensetzung bei guter Durchmischung in einem Gase oder einer Flüssigkeit nur wegen der Kleinheit der Moleküle und der Grobheit unserer Beobachtungsmittel."

Ein Mittel, kleine Teilchen von der Größe der Kristalloidmoleküle der direkten Beobachtung zugänglich zu machen, gibt es bis jetzt nicht. Wohl aber haben wir in dem FARADAY-TYNDALL'schen Lichtkegel ein Mittel, um das Vorhandensein von sehr kleinen Trennungsflächen mit Hilfe des NICOL'schen Prismas und damit von Teilchen außerordentlich kleiner Größe auf indirektem Wege nachzuweisen. Die TYNDALL'sche Methode ist die empfindlichste zum Nachweis einer optischen Inhomogenität, wie schon BREDIG[2]) hervorgehoben hat. Mit ihrer Hilfe kann man, wie wir sehen werden, kleinere Substanzmengen nachweisen als vermittelst der Spektralanalyse, aber gerade wegen dieser enormen Empfindlichkeit dürfen auf Grund ihrer Ergebnisse nur mit äußerster Vorsicht Schlüsse auf die Natur der geprüften Lösungen gezogen werden.

Darauf habe ich schon vor mehreren Jahren hingewiesen[3]); neuerdings wird ein ähnlicher Standpunkt von KONOWALOW[4]) vertreten, der der TYNDALL'schen Methode wegen ihrer enormen Empfindlichkeit jede Beweiskraft abspricht, und die Lösungen im kritischen Gebiete, sowie die kolloidalen Lösungen, als homogene Lösungen ansieht, die ihre Inhomogenität einer partiellen Ausscheidung des im übrigen homogen gelösten Körpers verdanken.

KONOWALOW vertritt demnach die Anschauung, daß es homogene Lösungen gibt, bei welchen die Arbeit, die nötig ist, um

---

1) B. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, 1. Heft, p. 9, Braunschweig, 1901.

2) BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, p. 21.

3) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 64.

4) KONOWALOW, Drude's Annal., Bd. X, p. 360—392, 1903 und Bd. XII, p. 1160—64, 1903.

Lösungsmittel und Gelöstes von einander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen verschwindend kleinen Betrag hat[1]).

Dieser Standpunkt deckt sich bis zu einem gewissen Grade mit demjenigen, welchen ich schon früher vertreten habe[2]). Auf Grund von Beobachtungen, auf welche wir zurückkommen werden, sah ich die optische Inhomogenität als zufälliges Merkmal der kolloidalen Lösungen an, welche ihre Lichtzerstreuung der Anwesenheit einer kleinen Menge von gröberen Teilchen verdanken, während ich die Hauptmenge des kolloidal gelösten Körpers für homogen gelöst hielt.

Im Laufe der vorliegenden Ausführungen wird aber gezeigt werden, daß die Bedeutung, welche FARADAY, PICTON und LINDER, SPRING, BREDIG u. A. der optischen Inhomogenität der kolloidalen Lösungen zugeschrieben haben, wohl begründet ist. Es wird ferner der vermittelnde Standpunkt von LOBRY DE BRUYN eine Bestätigung finden, wonach Körperteilchen von der Größe der Stärkemoleküle in ihrer Gesamtmenge Licht von genügender Intensität abbeugen, daß dasselbe wahrgenommen werden kann.

Eine Weiterausbildung erhielt die TYNDALL'sche Methode durch die von H. SIEDENTOPF und mir ausgearbeitete Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen[3]). Mit ihrer Hilfe läßt sich leicht entscheiden, ob die nach der erstgenannten Methode erkannte Inhomogenität von größeren oder kleineren Teilchen herrührt; sie gibt auch innerhalb gewisser Grenzen Aufschluß über Größe und Farbe der Teilchen und darüber, ob sich dieselben in Ruhe oder in Bewegung befinden. Ja, selbst die obere Grenze der Größe von Einzelteilchen, welche nicht mehr sichtbar gemacht werden können, läßt sich nach dieser Methode feststellen, wenn man die Grenze der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen des in Frage stehenden Körpers vorher festgestellt hat.

---

1) Die Ursache der Opaleszenz in Flüssigkeiten ist nach KONOWALOW der „feinste Staub", welcher sich überall vorfindet. Die Bedingung aber, welche ihre außerordentliche Verstärkung im kritischen Gebiete und auch bei den kolloidalen Lösungen hervorruft, liegt in dem Umstande, daß hier der Dampfdruck und somit auch der osmotische Druck von der Zusammensetzung derselben fast unabhängig ist.

2) ZSIGMONDY, Liebigs Annal., Bd. CCCI, p. 53; Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 64.

3) SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, Drude's Ann. X, 1—39, 1903. Vergl. auch Kap. V.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen nach dieser Methode haben in Übereinstimmung mit früheren Mitteilungen[1]) ergeben, daß die optische Inhomogenität, welche bei Teilchengrößen von ca. 100 $\mu\mu$ als sehr auffällige Trübung zutage tritt, immer geringer wird, je kleiner die Teilchen werden; daß Flüssigkeiten, welche Teilchen von 20 $\mu\mu$ und darunter enthalten, bei gewöhnlichem Tageslichte klar[2]) erscheinen, und daß die nach TYNDALL nachweisbare, optische Inhomogenität in der Nähe von Dimensionen, welche die kinetische Gastheorie den Kristalloidmolekülen zuschreibt, noch nachweisbar ist, aber bei weiterer Zerteilung verschwindet.

Die Lösungen der Kristalloide müssen also, sofern sie nicht sehr große Moleküle[3]) enthalten, oder der Hydrolyse unter Kolloidbildung unterworfen sind[4]), mit dem Lichtkegel geprüft, optisch homogen erscheinen.

Wenn demnach die hypothetischen Moleküle der kristalloiden Körper von kleinerem Molekulargewicht sich wegen ihrer geringen Größe der direkten Beobachtung entziehen und unsere besten, gegenwärtig gebrauchten, optischen Hilfsmittel ihnen gegenüber machtlos sind: wenn also einige kristalloide Lösungen sich als optisch vollkommen homogen erweisen, so erhebt sich andrerseits die Frage, ob nicht der von der Molekulartheorie in jeder Lösung vorausgesetzte Mangel an Homogenität auf andere Weise nachgewiesen werden kann.

Ein Weg hierzu wäre gegeben durch Anwendung von Lichtquellen von höchster, spezifischer Intensität oder auch von ultraviolettem Licht zur Beleuchtung unter Verwendung der photographischen Platte zum Nachweise des abgebeugten Lichts.

Auch könnte man etwaige Dichteunterschiede, die dem direkten Nachweise sich entziehen, durch geeignete Ausnützung mechanischer Energie zu einer Trennung der Bestandteile verwenden.

In dieser Hinsicht dürfte eine kürzlich erschienene Arbeit von VAN CALCAR und LOBRY DE BRUYN von großem Interesse sein. Es

1) ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. VIII, p. 684—687, 1902; SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, Drude's Annal., Bd. X, p. 30—39, 1903. H. SIEDENTOPF, Journ. Roy. Microscop., Soc., 573—578, 1903.

2) Diese Angaben beziehen sich auf Gold; bei anderen Körpern wird die auffällige Trübung schon viel früher verschwinden.

3) LOBRY DE BRUYN u. WOLFF, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas., Tome XXIII, p. 155, 1904.

4) SPRING, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, No. 4, p. 300—315, 1899.

ist den beiden niederländischen Forschern gelungen, durch Anwendung von Zentrifugalkraft in Salzlösungen (JK, KCyS etc.) beträchtliche Konzentrationsänderungen hervorzurufen, ja aus einer gesättigten Glaubersalzlösung $^3/_8$ des gelösten Salzes an der Peripherie des rotierenden Behälters zur Kristallisation zu bringen[1]). Van Calcar und Lobry de Bruyn sehen diese Tatsachen als einen neuen Beweis für die von letzterem Forscher und auch von Picton und Linder wiederholt betonte Kontinuität der Übergänge von kolloidalen zu kristalloiden Lösungen an. Auch mir erscheint durch diese Versuche der Beweis erbracht, daß auch die homogenen Lösungen der Kristalloide, nicht im strengen Sinne homogen sind, denn in einer Flüssigkeit, welche in allen Punkten physikalisch wie chemisch gleich zusammengesetzt ist, die also in jedem beliebig klein gedachten Raumelement das gleiche spezifische Gewicht hat, könnten solche Konzentrationsunterschiede auch durch die größte Rotationsgeschwindigkeit der Zentrifuge nicht hervorgebracht werden.

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß nach Lord Rayleigh ein Teil des polarisierten, blauen Himmelslichts auf die Beugung des Sonnenlichts an den Molekülen der Atmosphäre zurückgeführt werden kann[2]). Es sind demnach Medien, welche in kleineren Räumen vollkommen homogen und optisch leer erscheinen, keineswegs notwendig optisch leer, sondern können eine Inhomogenität enthalten, welche erst bei Durchleuchtung von Schichtendicken gleich denen der Atmosphäre wahrnehmbar wird.

Kehren wir nach diesen Ausführungen zu der Definition der Lösungen zurück, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Äußerungen anderer Forscher, daß, wenn man die Lösungen als homogene Verteilungen, Mischungen etc. erklärt, damit nicht gemeint sein kann, dieselben seien absolut homogene Gemische. Wollte man von einer Lösung eine so große Homogenität fordern, daß mit unseren schärfsten Mitteln keinerlei Inhomogenität darin nachweisbar ist, so würden nicht nur sämtliche kolloidale Lösungen, sondern auch diejenigen zahlreicher Kristalloide, z. B. Fuchsin, Eisenchlorid, Chromchlorid[3]), von Saccharose und Raf-

1) v. Calcar u. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas., Tome XXIII, p. 218—223, 1904. Frühere Arbeiten auf diesem Gebiete sind von Th. des Coudres, Bredig, Colley u. Quincke ausgeführt worden.

2) Philos. Magaz. (5. sér., 1899, vol. XLVII, p. 375—384).

3) Spring, l. c. Picton u. Linder, Journ. Chem. Soc., Tome LXI, p. 114 bis 136.

finose[1]) und die Lösungen im kritischen Gebiete[2]) aus der Reihe der Lösungen ausgeschlossen[3]). Wir liefen somit Gefahr, das Bereich der Lösungen mit jeder Verschärfung unserer Untersuchungsmethoden von neuem einzuschränken. Dieser Gefahr kann man ohne weiteres entgehen, wenn man im Sinne des Sprachgebrauchs der Chemiker den Ausdruck „Lösung" für diejenigen Zerteilungen beibehält, welche bei gewöhnlichem Tageslicht klar erscheinen, und die durch die gebräuchlichen, mechanischen Trennungsmittel (Filtrieren und Dekantieren) nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können. In diesem Sinne soll das Wort Lösung auch hier gebraucht werden. Die Frage nach der Heterogenität kolloidaler Lösungen scheint sich mehr auf die Frage nach der Heterogenität der Lösungen überhaupt zuzuspitzen; unter diesem Gesichtspunkte könnte sie noch den Anstoß zu mancher Untersuchung von hervorragender Bedeutung geben.

Über Suspension und kolloidale Lösung. Während die meisten Chemiker unter Suspension ein grob mechanisches Gemenge verstehen, dessen fester oder halbfester Bestandteil sich durch Dekantieren und Filtrieren von der Flüssigkeit trennen läßt[4]), gingen einige Physiker, — z. B. FARADAY — viel weiter, indem sie die kleinsten Teilchen, die sich noch irgendwie auf optischem Wege, wenn auch nicht einzeln als solche, nachweisen ließen, als suspendierte bezeichneten. Sie gerieten dabei unbewußt weit in das Gebiet der kolloidalen Lösungen der Chemiker, Physiologen und Mediziner.

Während einige Forscher zwischen Suspensionen und Emulsionen unterschieden, je nachdem der zerteilte Körper fest oder flüssig ist, haben andere einen solchen Unterschied nicht gemacht. Nach QUINCKE[5]) enthalten Suspensionen feste oder flüssige Teilchen, Emulsionen dagegen nur flüssige oder auch mit einer dünnen, ölartigen Flüssigkeitsschicht bekleidete, feste, schwebende Teilchen.

1) LOBRY DE BRUYN u. WOLFF, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas., Tome XXIII, p. 155, 1904.

2) KONOWALOW, loc. cit.

3) Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß es sich hier überall um polarisierte Zerstreuung handelt, nicht um Fluoreszenz.

4) Beispiele: suspendierte Zinnsäure, Tonerde etc.; suspendiertes Eisenoxyd im Gegensatz zu: kolloidal gelöster Zinnsäure, Tonerde; Lösungen von kolloidalem Eisenoxyd.

5) DRUDES Annal., Bd. IX, p. 1009 u. 1010, 1902.

Das Angeführte[1]) dürfte genügen, um zu zeigen, daß ein einheitlicher Begriff „Suspension" nicht existiert, daß daher der häufig gebrauchte Satz, die kolloidalen Lösungen oder auch die kolloidalen Metalle seien Suspensionen[2]), in Anbetracht der Vieldeutigkeit des Wortes leicht zu Mißverständnissen führen kann, ja sogar von denjenigen, welche unter „Suspension" nur die grobmechanischen verstehen, für unrichtig gehalten werden muß.

Ich glaube nun, daß jedem Mißverständnisse vorgebeugt werden könnte, wenn man in jenem Satze statt des Wortes Suspension das Wort Zerteilung anwenden würde. Gegen die Auffassung der kolloidalen Lösungen oder Hydrosole als weitgehende Zerteilungen wird wohl niemand etwas einzuwenden haben, umso weniger, als er keinerlei Annahmen enthält über den Aggregatzustand der zerteilten Materie, über die Kräfte, welche auf die Einzelteilchen einwirken, über die Art der Raumerfüllung derselben und ihre Größe und Begrenzung. Alle diese Fragen lassen sich durch allgemeine Sätze oder durch Hypothesen nicht beantworten, sondern müssen von Fall zu Fall auf Grund der Experimente entschieden werden, wie auch die Erforschung der Kolloide die Aufgabe einer neuen, umfangreichen Wissenschaft sein wird, zu der bereits vielversprechende Grundlagen gelegt worden sind.

Zur weiteren Charakterisierung der kolloidalen Lösungen und zur ungefähren Abgrenzung derselben gegen die Kristalloidlösungen würde am besten das von GRAHAM herangezogene Kennzeichen in die Definition der Kolloidlösungen aufgenommen werden. GRAHAM hat bekanntlich gezeigt, dass den kolloidalen Lösungen die Fähigkeit abgeht (oder nur in sehr kleinem Maße zukommt), durch Pergamentmembranen zu diffundieren[3]).

Zur ungefähren Abgrenzung gegen die grob mechanischen Suspensionen wäre erforderlich, die weitaus vollkommenere Mischung der Bestandteile und die größere Homogenität der kolloidalen

1) Nur nebenher sei noch die uns gegenwärtig höchst sonderbar erscheinende Hypothese von LEMERY (Cours de chimie, Leyrden 1716) erwähnt, nach welcher die Lösung von Goldchlorid als eine Suspension von Goldteilchen aufgefaßt wird, die von den Spitzen des Königswassers getragen werden. (Vergl. OSTWALD, Lehrb. der allgem. Chem., 2. Aufl., Bd. II, 2, p. 5.)

2) Vgl. z. B. A. MÜLLER, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. XXXVI, p. 340, 1903.

3) Man kann auch das von BREDIG (Anorganische Fermente) betonte Kennzeichen „daß die Arbeit, welche nötig ist, um die Komponenten, also Lösungsmittel und Gelöstes, von einander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen auffallend kleinen Betrag hat", der Definition zugrunde legen.

Lösungen gegenüber den ersteren hervorzuheben. Die Forderung, daß kolloidale Lösungen einen — wenn auch sehr geringen — osmotischen Druck aufweisen müssen, um zu den Lösungen gezählt werden zu können, erscheint mir unwesentlich, denn das Charakteristische der Hydrosole wird dadurch wenig beeinflußt, ob die Lösung noch meßbaren osmotischen Druck besitzt oder nicht.

Im Folgenden sollen nur die gröberen Zerteilungen fester Körper, z. B. die Aufschlämmungen feiner Pulver als Suspensionen bezeichnet werden. Feinere Zerteilungen, die nicht mehr absetzen, werden dagegen als kolloidale Lösungen bezeichnet, falls ihnen die übrigen wesentlichen Merkmale derselben zukommen.

I. Abgrenzung des Gebietes.

a) Abgrenzung gegen die kristalloiden Lösungen.

Schon von Graham sind die wesentlichsten Merkmale, durch welche sich kolloidale Lösungen von den kristalloiden unterscheiden, angegeben worden. Nach ihm unterscheiden sich die kolloidalen Lösungen von denen der Kristalloide durch das geringere Diffusionsvermögen und die damit verbundene Unfähigkeit der Mehrzahl derselben, Pergamentmembranen oder Gallerten zu durchdringen. (Vergl. Kap. III.)

Sowohl von Graham wie auch von anderen Forschern sind noch zahlreiche Unterscheidungsmerkmale hinzugefügt worden, und es gebührt insbesondere Bredig [1]) das Verdienst, dieselben übersichtlich zusammengestellt und einige neue hinzugefügt zu haben.

Nach Bredig kann man zur Unterscheidung zwischen Lösungen von Kristalloiden und von Kolloiden heranziehen: a) das Diffusionsvermögen; b) die Arbeit bei der Entfernung des Lösungsmittels; c) die elektrische Wanderung; d) die Koagulation; e) die Absorption; f) irreversible Zustandsänderungen und Hysteresis; g) Undurchlässigkeit für andere Kolloide; h) optische Inhomogenität; i) elektrische Herstellung von Solen.

Diese kurze Zusammenstellung läßt erkennen, daß eine nicht geringe Anzahl von Unterscheidungsmerkmalen zwischen kristalloiden und kolloidalen Lösungen existiert. Trotzdem gelingt es nicht, eine scharfe Grenze ausfindig zu machen, denn es gibt zahlreiche Übergänge zwischen beiden Arten von Lösungen.

---

1) Anorganische Fermente, l. c. p. 10—21.

b) Abgrenzung gegen die Suspensionen.

Weniger Beachtung ist bisher den Merkmalen geschenkt worden, welche gestatten, die kolloidalen Lösungen von den eigentlichen Suspensionen zu unterscheiden; es seien darum auch über diesen Gegenstand einige Worte eingeschaltet.

Man kann mir entgegenhalten, daß die Unterschiede zwischen eigentlichen Suspensionen, also Aufschlämmungen von gepulverten Substanzen wie Quarz, Stärkemehl, Metallstaub, Bakteriensuspensionen etc., und den klaren, kolloidalen Lösungen so auffällig seien, daß man kein Wort darüber zu verlieren brauche. Trotz dieses Bedenkens halte ich es nicht für überflüssig, einiges über den Gegenstand auszuführen, weil auch hier zahlreiche Übergangsformen existieren, die so allmählich von einem Gebiet in das andere hinüberleiten, daß dem Beobachter, welcher nur die Übergangsformen ins Auge faßt, leicht die bemerkenswerte Verschiedenheit zwischen den typischen Vertretern der beiden Gruppen entgehen kann.

1. Zunächst sind auffällig die enormen räumlichen Größenunterschiede zwischen den in Hydrosolen enthaltenen Teilchen und denjenigen, welche sich in echten Suspensionen vorfinden. Ein Blick auf die Tafel III Kap. XIV. wird diese Unterschiede überzeugender als alle Worte veranschaulichen.

Als weitere Unterscheidungsmerkmale können u. a. herangezogen werden die bei den Kolloiden auftretenden:

2. Irreversiblen Zustandsänderungen,
3. Änderungen der Gesamtenergie des Systems beim Koagulieren; ferner:
4. die Absorption der zerteilten Materie durch poröse Körper wie Kohle;
5. die Fähigkeit der Kolloide, untereinander Reaktionen einzugehen, die den chemischen täuschend ähnlich sind etc.

Es sei, um einem eventuellen Mißverständnisse vorzubeugen, gleich erwähnt, daß die Mehrzahl der hier angeführten Unterschiede zwischen Hydrosol und Suspension zum Teil von dem Grade der Zerteilung der Materie abhängig sind und daher unbedeutende Beträge annehmen können, wenn man Glieder der Zerteilungsreihe mit einander vergleicht, welche einander nahestehen; sie werden aber enorm groß, wenn man typische Vertreter der echten Suspen-

sionen mit typischen Vertretern der kolloidalen Lösungen vergleicht. Diese Unterschiede rechtfertigen auch die bei Chemikern, Physiologen und Medizinern längst getroffene Einteilung in kolloidale Lösungen und Suspensionen.

Es seien zunächst nur die unter 2 und 3 angeführten Verschiedenheiten besprochen.

Mit einem geringen Aufwande von mechanischer Energie vermag man feine Pulver eines praktisch unlöslichen Körpers zu einer Suspension aufzuschlämmen. Überläßt man diese sich selbst, so bewirkt die Schwerkraft eine Trennung des Pulvers von der Hauptmenge der Flüssigkeit. Das abgesetzte Pulver kann wieder aufgeschlämmt und abermals sedimentiert werden. Dieser Prozeß kann beliebig oft wiederholt werden, ohne daß an dem Pulver irgend etwas geändert würde, als daß die Abstände seiner Einzelteilchen einmal groß — im Zustande der Aufschlämmung — ein andermal klein sind — wenn das Pulver abgesetzt hat.

Hinzufügen von Elektrolyten bewirkt bei gröberen Suspensionen keine wesentliche Änderung an den Vorgängen; davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Suspension von Kartoffelstärke oder von Quarz von 0,06 mm Korngröße und darüber einmal in reinem Wasser, das andere Mal in verdünnter Kochsalzlösung absetzen läßt. Feinere Suspensionen wie Tontrübungen werden ja durch Elektrolytzusätze ähnlich wie kolloidale Lösungen ausgefällt, aber auch hier gelingt es, wie wir sehen werden, charakteristische Unterschiede ausfindig zu machen.

Trennt man das suspendierte Pulver durch Eintrocknen vollständig von dem Wasser, in welchem es zerteilt war, so kann auch dann noch durch Aufschlämmen die ursprüngliche Zerteilung wieder hergestellt werden, vorausgesetzt, daß gewisse Kolloide, welche ein Verkleben der Einzelteilchen bewirken würden, ferngehalten werden.

Versucht man aber ein kolloidales Metall, z. B. Gold, wenn es rein ist, d. h. frei von anderen Kolloiden, von dem Medium, in dem es zerteilt ist, zu trennen, was durch Eindampfen der Flüssigkeit oder durch Hinzufügen von Elektrolyten leicht bewirkt werden kann, so erleidet dasselbe eine irreversible Zustandsänderung, es koaguliert, wie man diese Änderung bezeichnend genannt hat. Das Metall verliert dabei vollständig seine Fähigkeit, sich durch Schütteln oder Aufschlämmen in den ursprünglichen Zustand zerteilen zu lassen, und mit dem Koagulieren sind tiefgreifende Veränderungen

seiner Beziehungen zu den Lichtwellen verknüpft, die sich in Veränderung der Farbe, der Polarisation etc. kundgeben[1]).

Über die Vorgänge, die sich bei der Koagulation abspielen, wissen wir mit Bestimmtheit nur das eine, daß dabei zahlreiche, kleine submikroskopische[2]) Teilchen, die ich α-Teilchen nennen will, sich zu einem größeren, aber auch submikroskopischen Teilchen (β-Teilchen) vereinigen. Die Analogie mit der von vielen Forschern[3]) eingehender studierten Flockenbildung in feineren Suspensionen berechtigt zu der Vorstellung, daß die submikroskopischen β-Goldteilchen ähnlich wie in den Flocken von Kaolin, Ton etc. zusammengelagert sind; aber man vergleiche, um vor allzuweit gehenden Analogieschlüssen bewahrt zu werden, die Größenverhältnisse, welche in den Tafeln III und IV, Kapitel XIV gegeben sind. Man stelle sich Flocken aus den in Tafel III dargestellten Tonteilchen oder aus Milzbrandbazillen vor und vergleiche dieselben mit den hypothetischen Flocken aus den (bei 10000facher Vergrößerung) als winzige Pünktchen erscheinenden Goldteilchen, um zu erkennen, daß hier gewaltige Unterschiede bestehen. Es ist sofort zu ersehen, daß die α-Goldteilchen in einer solchen „Goldflocke" viel dichter beisammenliegen müssen als die Kaolinteilchen in einer Tonflocke, und daß Anziehungskräfte, welche zwischen den kleinsten Körperteilchen gedacht werden müssen (Kohäsionskräfte), hier einen viel wirksameren Zusammenschluß der α-Teilchen bewirken werden als bei den gewöhnlichen Flocken aus gröberem Material.

Aber auch ohne diese Vorstellung, indem wir uns nur an das grobe Experiment halten, können wir leicht den charakteristischen Unterschied zwischen Ausflockung von feineren Tonteilchen und dem Koagulieren kolloidaler Metalle feststellen.

Wie Ch. Schlösing schon 1870 gezeigt hat[4]), lassen sich die durch Kalk- oder Magnesiasalze gefällten Tontrübungen leicht wieder in Wasser suspendieren und aus dieser Suspension durch Salzzusatz von neuem ausflocken[5]). Im Gegensatz dazu gelingt es nicht, koaguliertes, kolloidales Gold durch Aufschlämmen in reinem

1) Der Unterschied zwischen Suspensionen und irreversiblen, kolloidalen Systemen ist schon von Hardy erkannt, wenn auch nicht scharf charakterisiert worden.

2) Definition s. Kap. V.

3) Vgl. z. B. Barus u. Schneider, Zeitschr. physik. Chem., Bd. VIII, p. 278, 1891; Quincke, Drudes Annal., Bd. VII, p. 59, 1902; Bodländer, Gött. Nachr. 1893.

4) Ch. Schlösing, Compt. rend., Tome LXX, p. 1345, 1870.

5) Zuweilen wird diese Ausflockung fälschlich als Koagulation bezeichnet.

Wasser wieder zu einer kolloidalen Goldlösung zu zerteilen, auch wenn man vorher alle Salzlösung weggewaschen hat. Man erhält stets nur eine Suspension von β-Goldteilchen, die bald wieder ihren Goldgehalt fallen läßt.

Um β-Gold in α-Gold zu verwandeln, bedarf es der Hinzuführung von chemischer oder elektrischer Energie z. B. durch Auflösen in Königswasser und Reduktion der Goldchloridlösung zu kolloidalem Golde oder durch elektrische Zerstäubung nach Bredig's Verfahren.

Mit der Koagulation ist endlich auch eine zuweilen bedeutende Änderung der Gesamtenergie des Systems verknüpft, die sich bekanntlich im Kalorimeter direkt bestimmen läßt. So fand Prange (Kap. III), daß 1 g kolloidales Silber beim Fällen mit Ammoniumnitrat 250,98, bezw. 126,73 cal. entwickelt, je nachdem es aus einer verdünnten oder konzentrierten Lösung gefällt wird. Pro Grammatom Ag werden demnach 27 100 bezw. 13700 cal. frei. Dabei ist der gewöhnliche, metallische Zustand noch nicht erreicht. Beim Überführen des Hydrogels in das Metall (mittelst H_2SO_4) werden noch weitere Wärmemengen entbunden. Prange beobachtete 60 cal. für 1 gr Ag.

Schon Barus und Schneider haben diese Beobachtung Pranges einer Diskussion unterworfen; sie sagen:

> „In seinem Versuche über das kolloidale Silber fand Prange, daß beim Übergang des nahezu festen Kolloids in normales Silber ca. 60 cal. frei wurden. Prange deutet dies als Folge der Umwandlung des kolloidalen in normales Silber. Es läßt sich aber auch auf folgende Weise eine Erklärung der Wärmeabgabe geben; denn es wird jedenfalls bei der Überführung einer bereits in feiner Verteilung existierenden Silbermasse (normales Silber) in eine noch beträchtlich weiter zerkleinerte (Kolloid) ein Arbeitsaufwand und daher ein Wärmeverbrauch notwendig sein. Umgekehrt gewinnt man bei dem Übergange des kolloidalen Silbers in den aus größeren Körperteilchen bestehenden normalen Silberniederschlag die Wärme wieder."

Darin stimme ich mit Barus und Schneider vollkommen überein. Auch die von diesen Autoren berechnete Größe der koagulierten Silberteilchen führt zu einem Werte, der der Wahrheit entsprechen kann und eher zu klein als zu groß ist.

Aber andrerseits sehe ich gerade in der Energiedifferenz zwischen der kolloidalen Lösung und der Suspension des gleichen Körpers bei gleichem Prozentgehalte einen bemerkenswerten Unterschied zwischen beiden Arten der Zerteilung. Man beachte, daß die Energiedifferenz zwischen suspendiertem und kolloidal gelöstem Silber pro Grammatom größer ist, als die zwischen den allotropen Modifikationen von Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel etc.

Übergänge zwischen Suspensionen und kolloidalen Lösungen. Zwischen den grob mechanischen Suspensionen und den kolloidalen Lösungen gibt es zahlreiche Übergänge. Im allgemeinen nimmt ein Körper umsomehr das Verhalten einer kolloidalen Lösung an, je feiner er zerteilt wird.

Schon bei Kartoffel- und Weizenstärke kann man den Einfluß der Zerteilung gut beobachten. Während das Absetzen der ersteren durch Elektrolytzusätze kaum beeinflußt wird, zeigen die feineren Teilchen der letzteren ein deutliches Zusammenflocken und beschleunigtes Absetzen bei Kochsalzzusatz.

Trübungen von Ton, von Ultramarin, die vielfach untersuchte Mastixtrübung und andere bilden gute Beispiele für Übergänge zwischen kolloidalen Lösungen und Suspensionen.

Es ist das große Verdienst von Ebell, Ostwald, Barus und Schneider, Spring, Lottermoser und v. Meyer, insbesondere aber von Bredig, auf die Beziehungen zwischen feineren Suspensionen und kolloidalen Lösungen hingewiesen und damit eine neue Anschauung angebahnt zu haben, die schon deshalb wertvoll ist, weil sie sowohl bei Anhängern wie bei Gegnern dieser Anschauung zu einer Reihe von Arbeiten und zur Beschaffung reichen Tatsachenmaterials geführt hat.

Zusammenfassung. Kolloidale Metalllösungen unterscheiden sich von den echten Suspensionen gepulverter Körper nicht nur durch die unvergleichlich feinere Zerteilung des festen Körpers, sondern auch durch die den kolloidalen Lösungen im allgemeinen eigentümlichen, irreversiblen Zustandsänderungen, ferner durch Änderung der Gesamtenergie bei der Trennung des zerteilten Körpers vom Medium. Zwischen beiden Arten der Zerteilung gibt es Übergänge, so daß man eine kontinuierliche Reihe erhält, welche von den einen zu den anderen hinüberführt.

Es wurden mit Absicht die kolloidalen Metalllösungen herangezogen, um die Unterscheidungsmerkmale zwischen Kolloidlösungen oder Hydrosolen und echten Suspensionen darzutun, weil gerade

diese in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine auffällige Ähnlichkeit mit einigen feineren Suspensionen zeigen. Diese Ähnlichkeit dürfte einige Forscher zu dem Versuche geführt haben, jene aus der Reihe der Kolloidlösungen auszuscheiden und den Suspensionen beizuzählen. Einer derartigen, von einseitiger Betrachtung herrührenden Auffassung muß auf Grund der hier gegebenen Unterscheidungsmerkmale entgegengetreten werden. Es bilden die reinen Metallhydrosole vielmehr unter den kolloidalen Lösungen eine Gruppe für sich, die sich keineswegs durch den geringeren Grad der Zerteilung, sondern durch die Natur der zerteilten Körper selbst von der Mehrzahl der übrigen Kolloidallösungen unterscheidet.

Auf die Beziehungen zu diesen soll später noch ausführlich zurückgekommen werden.

II. Einteilung der Hydrosole nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten[1].

Es scheint mir eine der wichtigsten Aufgaben einer im Werden begriffenen Wissenschaft zu sein, das vorhandene Tatsachenmaterial unter einheitliche Gesichtspunkte zu ordnen.

Wenn hier nur ein unvollständiger Anfang in dieser Richtung gemacht werden kann, so liegt das daran, daß die Gesichtspunkte zu neu, die Tatsachen noch zu unvollständig bekannt sind; ich halte es aber für wichtig, die Aufmerksamkeit der Forscher auf diesen Gegenstand zu lenken.

Wie in der Geologie zwischen Felsblöcken, Geschiebe, Grus, Kies, Sand und Staub, je nach Größe der Gesteinsteile unterschieden wird, so würde auch bei der Behandlung der feineren Zerteilungen

1) Die beste bis jetzt getroffene Einteilung der Kolloide rührt von Hardy (Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 326) her. In neuerer Zeit hat auch Müller (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, Bd. XXXVI, p. 340) eine Einteilung derselben versucht, mit der ich nicht einverstanden bin, aus Gründen, die man aus den folgenden Ausführungen zum Teil entnehmen kann. Immerhin stimme ich mit Müller darin überein, daß es ein Bedürfnis der Kolloidalchemie ist, eine Einteilung der Hydrosole zu schaffen. Unabhängig von Hardy ist eine Einteilung der Zustandsänderungen bei Kolloiden in leicht und schwer reversible von Wolfgang Pauli getroffen worden. Arch. f. d. ges. Physiologie 1899, Bd. LXXVIII, p. 315.

fester Körper eine Einteilung nach der Teilchengröße von einigem Nutzen sein[1]).

Körperteile gleicher Größe haben gewisse Eigenschaften mit einander gemein; so werden Sand und Staub vom Wind fortgeführt, Gerölle und Geschiebe bleiben liegen; dabei ist es gleichgültig, aus welchem Material Sand, Staub und Geschiebe bestehen. — Sand fällt durch Siebe von 10 mm Maschenweite, Gerölle und Geschiebe aber nicht.

Auf Suspensionen übt die Schwerkraft eine bemerkenswerte Wirkung aus; sie bewirkt das Absetzen der suspendierten Teilchen und man kann ihren Einfluß noch bis zu einer Teilchen von $^1/_{10}$ Wellenlänge herab verfolgen. Bei Teilchengrößen unter 60 $\mu\mu$[2]), häufig aber schon bei viel größeren, verschwindet ihr Einfluß gegenüber den Einflüssen der elektrischen Ladung der Einzelteilchen und dem Einfluß anderer Energiearten. Auch bei den viel feineren Zerteilungen, welche hier behandelt werden sollen, ist die Teilchengröße geradezu bestimmend für eine ganze Reihe von Eigenschaften. Es würde viel zu weit führen, hier die Veränderungen der Eigenschaften näher zu besprechen, welche mit der Teilchengröße in Zusammenhang stehen; ein Teil der experimentellen Ausführungen dieses Buches befaßt sich damit. Polarisation, häufig

---

1) Eine Klassifikation der Sande, Kiese und Staubarten nach der Korngröße hat Dr. ALBERT ATTERBERG in Kolmar versucht (Schwed. landw. Akad. 1903 und Chem.-Ztg. 1905, Bd. XXIX, p. 195). Sowohl die „Kapillarität" (Steighöhe des Wassers im Sande in Millimeter ausgedrückt), wie die Wasserdurchlässigkeit des Sandes sind im höchsten Maße von der Korngröße abhängig und beide für die Landwirtschaft von großer Bedeutung. Der Schwede ATTERBERG teilt die klastischen Bestandteile ein in:

	Durchmesser
Block (Blöcke) . . .	2 m bis 2 dm
Klapper (Geröll) . . .	20 cm „ 2 cm
Grus (Kies)	20 mm „ 2 mm
Sand	2,0 mm „ 0,2 mm
Mo	0,2 mm „ 0,02 mm
Lättler (Lehm) . . .	0,02 mm „ 0,002 mm
Ler (Ton)	kleiner als 0,002 mm.

Jeder einzelnen dieser Körpergrößen kommen bestimmte physikalische Eigenschaften zu: Lättler zeigt hohe kapillare Steighöhe, aber sehr langsame Bewegung des Wassers; Sand von 2 mm Durchmesser hat nur 25 mm Steighöhe; Kies und Geröll dagegen haben keine merkliche Steighöhe; Mo läßt das Wasser schnell durchdringen. (Kapillare Steighöhe 428—2000 mm.)

2) $1\ \mu\mu = \frac{1}{1\,000\,000}$ mm.

auch die Farbe der Teilchen, Verhalten unter dem Einflusse der Schwerkraft und bei Trennungsoperationen, endlich auch der Energieinhalt der Zerteilung und die Bewegung der Einzelteilchen — alles dies ändert sich mit zunehmender oder abnehmender Teilchengröße.

Nur eine Veränderung sei hier besprochen. Während Suspensionen mit gröberen Teilchen, z. B. von 1—10 μ immer ein äußerst inhomogenes Aussehen besitzen[1]), erscheinen Flüssigkeiten, welche Teilchen enthalten, die kleiner als 20 $\mu\mu$ sind, bei gewöhnlichem Tageslicht klar, selbst dann, wenn Brechungsexponent von Medium und zerteiltem Körper so verschieden sind wie bei Wasser und metallischem Gold. Während Teilchen der ersten Art leicht und vollständig durch Filtrieren durch Papierfilter oder Dekantieren von der Flüssigkeit, in der sie schweben, getrennt werden können, lassen sich die meist lebhaft bewegten Teilchen der letzteren nicht mehr mit Hilfe der genannten Operationen von der Flüssigkeit trennen. Es ist nun bei den Chemikern Gebrauch gewesen, Zerteilungen von so weitgehender Homogenität wie die Letzterwähnten, also klare, durchsichtige Zerteilungen, die nicht absetzten, als Lösungen[2]) zu bezeichnen, Zerteilungen der ersten Art aber als Aufschlämmungen oder Suspensionen. Demnach unterscheiden wir nach der Teilchengröße mit willkürlicher Hinweglassung der Zwischenglieder (zwischen 1000 und 20 $\mu\mu$) zwei scharf von einander zu trennende Gruppen von Zerteilungen; die grobmechanischen Suspensionen mit Teilchen bis zu etwa 1 μ herab und die scheinbar homogenen Lösungen mit Teilchen von 20 $\mu\mu$ abwärts. Zwischen diesen beiden Arten von Zerteilungen

1) Es ist hier vorausgesetzt, daß Teilchen und Medium verschiedene Brechungsexponenten besitzen, was gewöhnlich der Fall ist.

2) Die erwähnten Lösungen mit Teilchen von etwa 20 $\mu\mu$ und darunter sind nun keineswegs optisch leer, wenn sie auch bei gewöhnlichem Tageslicht klar und durchsichtig erscheinen. Es ist sehr leicht durch intensive Seitenbeleuchtung mit Sonnenlicht die ihnen charakteristische Inhomogenität an der ihnen eigentümlichen, polarisierten Lichtzerstreuung zu erkennen. Obgleich diese Methode bei Physikern schon lange bekannt ist, fand sie bei Chemikern keine Beachtung, denn man schrieb wohl meist etwa vorhandene, unbedeutende Trübungen, selbst wenn sie ohne Sonnenlicht bemerkbar waren, einer Verunreinigung der Lösungen durch gröbere, suspendierte Teilchen zu. — Erst neuere Forschungen (Picton und Linder, Spring, Lobry de Bruyn u. a.) haben auf die Allgemeinheit dieser Erscheinung aufmerksam gemacht und gezeigt, daß wohl die Mehrzahl der kolloidalen und kristalloiden Lösungen optisch inhomogen sind. Aber auch diese Inhomogenität, bei 20 $\mu\mu$ noch äußerst auffällig, wird immer geringer und verschwindet nahezu oder ganz bei allen Körpern in der Nähe der molekularen Dimensionen. (Vgl. Einleitung und Kap. VIII.)

liegen dann die Übergangsformen, die je nach ihrer Beschaffenheit bald zu den kolloidalen Lösungen, bald zu den feineren Suspensionen gezählt werden.

Die gegebenen Betrachtungen werden genügen, um die Wichtigkeit einer Einteilung nach der Teilchengröße darzutun.

Ehe ich zu derselben übergehe, muß noch auf die Einteilung, welche GRAHAM getroffen hat, und auf die HARDYsche eingegangen werden. GRAHAM teilt die homogen erscheinenden Zerteilungen, also die Lösungen, nach ihrem größeren oder geringeren Diffusionsvermögen ein in Lösungen der Kristalloide und der Kolloide. Diese von GRAHAM geschaffene Einteilung ist eine ungemein glückliche zu nennen, denn, obgleich sie keine scharfe Abgrenzung der beiden Gebiete gibt[1]), so erlaubt sie doch den Überblick über eine Reihe von Gegensätzen zwischen den Vertretern der einen und der anderen Klasse von Lösungen.

Im allgemeinen wird man die kristalloiden Lösungen als die vollkommeneren Zerteilungen der Materie ansehen, die kolloidalen Lösungen als die weniger vollkommenen. Es kann aber nicht ohne Willkür behauptet werden, daß die Kristalloidlösungen immer und ohne Ausnahme einen höheren Grad von Homogenität besitzen wie die Kolloidlösungen; wir werden in den folgenden Abschnitten einen Fall von Kolloidlösung kennen lernen, bei welchem eine ebensoweit gehende Zerteilung der Materie wie bei den ersteren denkbar, und die wahrscheinlich auch mehrfach realisiert worden ist. (Vergl. Kap. VIII, XVI und XVIIb.)

Andrerseits wurden auch grobe Zerteilungen, z. B. solche, die sich beim Auswaschen von Sulfiden bilden und durch das Filter gehen, zu den kolloidalen Lösungen gezählt, und gerade an solchen Zerteilungen ist ja die Heterogenität der Hydrosole zuerst entdeckt worden. Diesen Verhältnissen soll in der schematischen Darstellung Tafel I, in welcher die Teilchengrößen berücksichtigt sind, Rechnung getragen werden. Ordnet man die Zerteilungen so an, daß oben die groben Teilchen, unten die feinsten zu stehen kommen, alle nach abnehmender Teilchengröße geordnet, so erhält man einen Überblick über die in Betracht kommenden Größenverhältnisse.

Es ist von mehreren Forschern die Meinung geäußert worden, daß diejenigen kolloidalen Lösungen, welche sich bei Elektrolytzusätzen ähnlich wie suspendierte Tonteilchen verhalten, z. B. die

1) GRAHAM selbst waren die Übergänge zwischen Kristalloid- und Kolloidlösungen wohl bekannt.

Metallhydrosole, überhaupt nicht zu den kolloidalen Lösungen, sondern zu den Suspensionen zu zählen seien. Demnach müßte man erwarten, daß die Metallhydrosole in der Figur den grob mechanischen Suspensionen zunächst stehen oder mit ihnen zusammenfallen würden, während die Hydrosole, welche durch Elektrolytspuren nicht fällbar sind, den Lösungen näher stehen, also feinere Zerteilungen enthalten müßten. Das ist jedoch nicht der Fall. Man gelangt vielmehr zu einer anderen als der vorhererwähnten Einteilung, welche von der Teilchengröße bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist, wenn man das Verhalten der Zerteilungen bei Elektrolytzusätzen und Temperaturschwankungen in Betracht zieht.

Eine derartige Einteilung hat zuerst HARDY mit Erfolg durchgeführt. HARDY teilt die kolloidalen Systeme ein in reversible (umkehrbare) und irreversible (nicht umkehrbare), je nachdem der Übergang vom Sol zum Gel durch eine Umkehr der Bildungsbedingungen umkehrbar gemacht werden kann oder nicht. HARDY[1]) hat als Bedingungen, welche zur Bildung von Hydrogel führen, hauptsächlich Temperaturschwankungen und Elektrolytzusätze in Betracht gezogen. Versucht man aber nach HARDYs Vorgang eine Einteilung sämtlicher Kolloidlösungen durchzuführen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Mäßige Temperaturschwankungen führen nur in einzelnen Fällen zur Gelbildung, z. B. bei dem von HARDY näher studierten Gelatinelösungen. Extreme Temperaturschwankungen (z. B. vollständiges Ausfrieren) führen zwar fast immer zur Gelbildung, aber sie verursachen dann auch bei den von HARDY als reversible bezeichneten Kolloiden (z. B. bei Gelatine) zuweilen irreversible Zustandsänderungen.

Beachtet man dagegen die Veränderungen bei Elektrolytzusätzen, so findet man, daß ein bestimmtes Hydrosol je nach der Art des zugesetzten Elektrolyts einmal eine reversible, das andre Mal eine irreversible Zustandsänderung erleidet, so daß man in Zweifel kommen kann, ob das Hydrosol zu den reversiblen oder zu den irreversiblen gehört[2]). So wird das Hydrosol der Zinnsäure in ein Hydrogel verwandelt durch geringfügige Zusätze der meisten Elektrolyte. Während aber Säuren und viele Salze ein Hydrogel geben, welches nach Entfernung der Fällungsmittel nicht wieder

1) HARDY, Zeitschr. f. physik. Chem. 1900, Bd. XXXIII, p. 326 u. 385.

2) Darauf hat zuerst PAULI hingewiesen; l. c.

in Lösung geht[1]), geben andere Zusätze, z. B. Kochsalz oder Ätzkali Niederschläge, welche sich nach Entfernung der Reagentien wieder selbständig in Wasser zerteilen.

Es wird daher, um die Einteilung HARDYs praktisch durchführen zu können, notwendig sein, nur solche Einwirkungen auf das Hydrosol in Betracht zu ziehen, welche stets zur Gelbildung oder zur Bildung des festen Kolloids führen, und die von Zufälligkeiten und äußeren Einflüssen wie auch von der Willkür des Experimentators möglichst unabhängig sind.

Eine Operation, welche stets zur Gelbildung und auch zur Bildung eines festen Rückstandes führt, ist die Entwässerung der Hydrosole. Für unsere Zwecke genügt es, zu den reversiblen Kolloiden diejenigen zu zählen, deren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet einen wasserlöslichen Trockenrückstand hinterlassen[2]), diejenigen aber, die unter den gleichen Umständen einen unlöslichen Trockenrückstand hinterlassen, zu den irreversiblen Kolloiden zu rechnen.

Nach dieser Einteilung gehören Dextrin, Gummiarabicum, die meisten Eiweißarten, Molybdänoxyd, Molybdänsäure etc., zu den reversiblen Kolloiden, dagegen kolloidale Zinnsäure und viele andere kolloidale Oxyde und Sulfide, ferner die reinen, kolloidalen Metalle etc., zu den irreversiblen Kolloiden.

Während die ersteren oft unempfindlich sind gegen Elektrolytzusätze, sind die letzteren meist in hohem Grade empfindlich und werden durch jene Zusätze leicht koaguliert. Wenn man die Lösungen der reversiblen Kolloide zu denjenigen der irreversiblen hinzufügt, können die letzteren in reversible verwandelt werden; sie sind dann auch häufig gegen Salzfällung geschützt (Schutzwirkung.) Oft genügt ein minimaler Zusatz eines reversiblen

---

1) LOTTERMOSER bezeichnet wasserlösliche Kolloide als feste Hydrosole. Im Sinne von HARDY sind aber Gallerten und feste Kolloide als Hydrogele aufzufassen, auch wenn sie wasserlöslich sind. In diesem Sinne ist das Wort Hydrogel auch hier gebraucht.

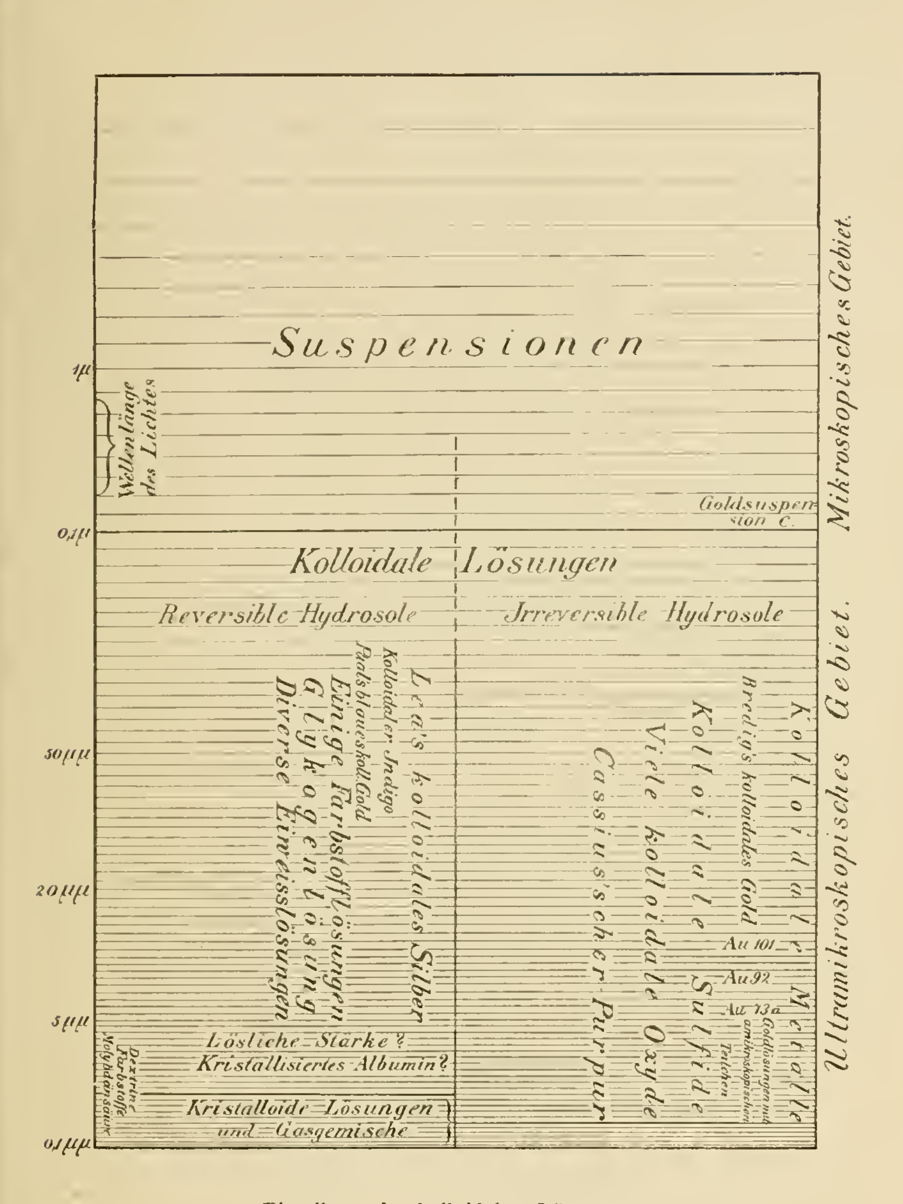
2) Wie man sieht, ist der Einteilungsgrund von HARDY beibehalten nur ist an Stelle zahlreicher Bedingungen, welche zur Gelbildung führen hier bloß eine einzige in Betracht gezogen. Das Eintrocknen der Hydrosole ist ein sehr wirksames Mittel, um Gelbildung herbeizuführen; viele Kolloide gehen bei zunehmender Konzentration schon unter Wasser in unlösliche Hydrogele über, andere verlieren ihre Löslichkeit bei weitergehendem Eintrocknen. — Die reversiblen Hydrosole behalten dagegen selbst nach vollständigem Eintrocknen ihre Fähigkeit, sich in Wasser in der ursprünglichen Art zu zerteilen.

Kolloids, um alle diese Wirkungen in auffallender Weise hervorzurufen. Das kolloidale Silber nach CA. LEA, das niemals frei von fremden Kolloiden hergestellt werden konnte; das käufliche Argentum CREDÉ, das Collargol, PAAL's kolloidale Metalle, MÖHLAU's kolloidaler Indigo verdanken ihre Wasserlöslichkeit der Gegenwart von Schutzkolloiden[1]).

Beistehende Übersicht, Tafel I, soll ein Bild geben, wie die Kolloidlösungen und die Suspensionen sich anordnen lassen, wenn man die Teilchengröße berücksichtigt. Oben, im mikroskopischen Gebiet und unten in das ultramikroskopische Gebiet übergreifend, finden sich die echten Suspensionen, deren Bereich man sich nach obenhin noch sehr weit fortgesetzt zu denken hat.

Die kolloidalen Lösungen oder Hydrosole enthalten durchweg ultramikroskopische Teilchen. Eine scharfe Grenze zwischen echten Suspensionen und kolloidalen Lösungen läßt sich nicht feststellen; beide Gebiete gehen in einander über; das der Hydrosole wurde hier möglichst nach oben erweitert, um alles, was bisher als kolloidale Lösung bezeichnet worden ist, mit einzuschließen. Einige Repräsentanten derselben wurden in die Tafel aufgenommen. Durch einen Strich senkrecht auf die Schraffierung wird das ganze Gebiet in zwei Teile zerlegt, links stehen die reversiblen, rechts die irreversiblen Kolloide. Durch diese Einteilung wird die Übersicht sehr erleichtert. Man sieht, daß rechts auch diejenigen Hydrosole stehen, die sich durch besondere Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusätze auszeichnen. Dies liegt aber nicht daran, daß kolloidale Metalle (und Sulfide etc.) den Suspensionen näher stehen als die reversiblen, z. B. Glykogen, Einweiß etc., wie manchmal behauptet wurde, sondern daran, daß sie freiwillig dem stabilsten Zustand, nämlich dem des festen, kompakten Körpers (des Metalls, Sulfids,

1) Durch die hier durchgeführte Einteilung werden zwei Gruppen von einander geschieden, deren typische Vertreter sich in mehreren wesentlichen Punkten von einander unterscheiden. Wie überall in der Natur sind auch hier Übergänge vorhanden; eine scharfe Abgrenzung würde trotzdem durchzuführen sein, wenn man die Bedingungen beim Eintrocknen, wie Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Gasphase etc. nach Übereinkommen feststellen wollte. Ein Vorteil dieser Einteilung besteht darin, daß äußere Einflüsse, welche chemisch verändernd auf das Kolloid wirken können, wie Temperatursteigerung, chemische Einwirkung von fremden Elektrolyten etc., möglichst vermieden werden. Dagegen sind mit Absicht etwaige chemische Veränderungen beim Eintrocknen des Kolloids unberücksichtigt gelassen, weil es beinahe unmöglich ist, solche Veränderungen einwandfrei festzustellen und sie von den stets eintretenden physikalischen in reiner Weise zu trennen.



Einteilung der kolloidalen Lösungen

nach der Größe der in ihnen enthaltenen Teilchen und nach ihrem Verhalten beim Eintrocknen.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.



oder Oxyds) zustreben: dieses Bestreben dokumentiert sich ebensowohl beim Eintrocknen wie beim Zusatz von Elektrolyten. Der Elektrolytzusatz beschleunigt diesen im allgemeinen von selbst verlaufenden Vorgang[1]. Gerade die feinsten Zerteilungen der Metalle sind zuweilen die empfindlichsten und koagulieren besonders leicht.

Es muß aber bemerkt werden, daß man aus dem Verhalten der Hydrosole beim Eintrocknen nicht immer auf das gegen Elektrolyte schließen darf. Die meisten reversiblen Kolloide sind unempfindlich gegen geringfügige Elektrolytzusätze, z. B. Molybdänsäure, Wolframsäure, Gummi, Eiweiß, Gelatine; sie werden durch diese Zusätze nicht gefällt oder erleiden reversible Fällung, die nach Entfernung des Fällungsmittels wieder rückgängig gemacht werden kann. (Vergl. darüber W. PAULI[2]). Aber es gibt auch reversible Kolloide nach obiger Einteilung, welche äußerst empfindlich sind gegen Elektrolytzusätze aller Art, so z. B. GRAHAM's Karamel (Kap. III). Hier äußert sich deutlich der spezifische Einfluß des zerteilten Körpers selbst oder seiner Bestandteile.

Man findet in der Übersicht neben den kolloidalen Metallen noch Sulfide, Oxyde etc. angeführt, ferner bei den reversiblen Kolloiden Glykogen, Eiweiß etc. Durch die von oben nach unten gehende Schrift soll angedeutet werden, daß in den betreffenden Flüssigkeiten Teilchen der verschiedensten Größe enthalten sein können, keineswegs aber, daß in einer bestimmten Flüssigkeit alle Größen enthalten sein müssen.

Schon LINDER und PICTON unterschieden je nach der Herstellung verschiedene Arten von Arsensulfid, die sie als Arsensulfid α, β, γ und δ bezeichneten, und an denen sie den Nachweis erbrachten, daß Flüssigkeit $As_2S_3\alpha$ die größten, $As_2S_3\delta$ die kleinsten Teilchen enthielt[3].

Die Ultramikroskopie ermöglicht es, die Größen selbst annähernd festzustellen, soweit die Teilchen sichtbar gemacht werden können, und erst, wenn sie ermittelt sein werden, wird das Schema, welches hier angedeutet ist, teilweise ausgefüllt werden können. Um ein Beispiel dafür zu geben, sind hier einige kolloidale Gold-

1) Elektrolyte sind aber hier nicht eigentlich als Katalysatoren aufzufassen (vergl. Kap. XVII; auch W. PAULI, Ergebnisse der Physiologie, 1904, p. 157).

2) W. PAULI, PFLÜGERs Archiv 1899, Bd. LXXVIII, p. 315.

3) PICTON u. LINDER (l. c. u. Kap. III) haben auf die Verschiedenheit der Teilchengröße geschlossen aus dem Verhalten der Flüssigkeiten beim Filtrieren durch Tonzellen und bei Diffusionsversuchen.

lösungen, über welche im experimentellen Teil ausführlicher berichtet wird (vergl. Kap. VIII), nach der Teilchengröße eingeordnet.

Ganz unten stehen die Goldlösungen mit amikroskopischen Teilchen, denen sich der Reihe nach die Flüssigkeiten Au_{73a}, Au_{92} etc., BREDIG's kolloidales Gold mit Teilchen zwischen ca. 20 und 80 $\mu\mu$ anschließen. Oben steht die ihr Gold absetzende Goldsuspension c; darüber würden die längst bekannten Suspensionen von Gold, die man durch Fällung von Goldchloridlösung mit $FeSO_4$ oder Oxalsäure erhält, zu stehen kommen.

Zur weiteren Erklärung der schematischen Übersicht sei hier nur angeführt, daß in den meisten kolloidalen, anorganischen Oxyden die Einzelteilchen nicht sichtbar gemacht werden können, da dieselben wie auch die meisten organischen Kolloide für die Sichtbarmachung viel weniger günstig sind, wie die kolloidalen Metalle, und mir daher kein Urteil über ihre Teilchengröße zusteht. Kolloidale Zinnsäure enthält je nach Bereitungsart Submikronen[1]) oder Amikronen[1]). Ebenso der CASSIUS'sche Purpur und die kolloidale Kieselsäure

Unter den reversiblen Kolloiden sind angeführt: MÖHLAUS kolloidaler Indigo und PAALs blaues, kolloidales Gold, die ziemlich große, kupferrote Teilchen enthalten[2]); LEAs kolloidales Silber mit Teilchen der verschiedensten Größe; ferner, bezugnehmend auf die Arbeiten von RAEHLMANN, MUCH, RÖMER und SIEBERT, BILTZ und GATIN-GRUŽEWSKA, sowie MICHAELIS (Kap. XIX), Glykogen, einige Eiweißarten, Farbstoffe mit ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen, deren Größe noch nicht festgestellt ist.

Ferner unten: Lösliche Stärke und kristallisiertes Albumin, mit Fragezeichen versehen, weil sie wohl einen Lichtkegel, aber keine Einzelteilchen erkennen lassen, deren Größe aber nahe bei 5 $\mu\mu$ liegen dürfte; endlich an der Seite Dextrine, viele Farbstoffe z. B. Congorot etc., Molybdänsäure etc., die nach ihrem Allgemeinverhalten als Zwischenstufe zwischen den kristalloiden und den kolloidalen Lösungen anzusehen sind, oder auch, wie die lösliche Stärke als Kristalloidlösungen mit sehr hohem Molekulargewicht aufgefaßt werden können. Wird eine 3 prozentige Lösung der löslichen Stärke stehen gelassen, so erhält man mit der Zeit in ihr Teilchen, die bis 100 $\mu\mu$ anwachsen können. (Vergl. Kap. XX).

1) Definition s. Kap. V.

2) Die Teilchengröße beider ist noch nicht bestimmt: die ihnen angewiesene Stelle in der Tafel daher noch unsicher.

An die reversiblen Kolloide anschließend ganz unten habe ich auch die kristalloiden Lösungen und die Gasgemische angefügt, nicht, weil deren Teilchengröße bis jetzt auf einem von der Theorie unabhängigen Wege experimentell ermittelt werden konnte, sondern nur der Vollständigkeit wegen. Soweit bis jetzt ersichtlich, würden sich die hypothetischen Moleküle der Kristalloide ganz gut und ohne Widerspruch der Tabelle einfügen.

III. Zur Geschichte der irreversiblen Kolloide.

1. Grahams Untersuchungen.

Seit die Chemie sich mit der Untersuchung und Beschreibung von Stoffen aus dem Tier- und Pflanzenreich befaßt, sind auch Körper, welche zu den Kolloiden gehören, untersucht und beschrieben worden, ja, in älteren Lehrbüchern der Chemie sogar viel eingehender als in den modernen Lehrbüchern der organischen Chemie. Auch vereinzelte Beobachtungen an anorganischen Kolloiden sind schon seit langem bekannt und beschrieben.

Das Gemeinsame in jenen Erscheinungen erkannt und eingehend charakterisiert zu haben, dieses große Verdienst gebührt TH. GRAHAM, der zuerst eine Einteilung getroffen hat, welche gestattet, eine Übersicht über die wesentlichsten Unterschiede zu gewinnen, die zwei verschiedene Klassen von Lösungen aufweisen. Wie in vielen anderen Fällen knüpft sich auch hier der Fortschritt an die Auffindung einer neuen Methode. Mit Versuchen über Diffusion beschäftigt, fand GRAHAM, daß solche Stoffe, welche aus ihren Lösungen leicht kristallisieren, auch die Eigenschaft haben, durch gallertartige Scheidewände leicht zu diffundieren, während umgekehrt amorphen Stoffen diese Eigenschaft nicht oder in sehr beschränktem Maße zukommt. Als besonders geeignet erwies sich eine Scheidewand aus Pergamentpapier. Mit ihrer Hilfe konnte GRAHAM nicht nur kristalloide Stoffe leicht von kolloidalen trennen, sondern auch eine größere Anzahl der letzteren in einem genügenden Grade von Reinheit herstellen. Auch die jetzt allgemein gebrauchten Ausdrücke: Kolloid, Kristalloid, Hydrogel, Hydrosol etc. sind von ihm eingeführt worden. GRAHAMS Arbeiten müssen daher eingehender

behandelt werden, schon deshalb, weil ihre Kenntnis nicht genügend verbreitet ist [1]. Ein Teil derselben soll mit GRAHAMS eigenen Worten [2] wiedergegeben werden:

a) Anwendung der Diffussion der Flüssigkeiten zur Analyse; von TH. GRAHAM.

„Die Flüchtigkeit, welche so viele Substanzen in verschiedenem Grade besitzen, gibt unschätzbare Hilfsmittel ab, sie von einander zu trennen, z. B. bei den immer wiederkehrenden Operationen des Verdampfens und des Destillierens. Eine solche Charakterähnlichkeit mit der Flüchtigkeit hat das allen flüssigen Substanzen zukommende Diffussionsvermögen, daß wir mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen dürfen, auch es könne in ähnlicher Weise Hilfsmittel für die Analyse darbieten. Auch ist der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein ebenso weiter, wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt. So kann man vom Kalihydrat sagen, daß seine Diffussionsgeschwindigkeit doppelt so groß ist wie die des schwefelsauren Kalis, und vom schwefelsauren Kali wiederum, daß es noch einmal so große Diffusionsgeschwindigkeit hat wie Zucker, Alkohol oder schwefelsaure Magnesia. Aber alle die ebengenannten Substanzen gehören bezüglich ihres Diffusionsvermögens zu denjenigen, die den flüchtigeren Körpern vergleichbar sind. Die nur äußerst langsam diffundierenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer anderen Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate

1) Im Gegensatz zu diesen fundamentalen Arbeiten sind die übrigen über irreversible Hydrosole hier nur kurz behandelt; auch erhebt diese Darstellung keineswegs einen Anspruch auf Vollständigkeit, viele ebenfalls wichtige Arbeiten mußten unberücksichtigt bleiben, da es hauptsächlich darauf ankam, die Aufmerksamkeit auf bestimmte Punkte hinzulenken. Die Literaturangaben bekannter Arbeiten, welche hier etwa fehlen sollten, findet man in A. LOTTERMOSER, „Über anorganische Kolloide", Stuttgart 1901 und A. MÜLLER, „Die Bibliographie der Kolloide" (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, Bd. XXXIX, p. 121). Auch sind Arbeiten, welche die Theorie der Kolloide betreffen, hier nur soweit berücksichtigt, als es angebracht erschien. Vergl. auch BREDIG, „Anorganische Fermente"; A. MÜLLER, „Die Theorie der Kolloide", Leipzig und Wien 1903; BILLITZER (Zeitschr. f. physikal. Chemie 1905, Bd. LI, p. 129—166).

2) TH. GRAHAM, LIEBIGS Annalen 1862, Bd. CXXI, p. 1—77. („Aus d. Phil. Transactions 1861, p. 183 vom Verfasser mitgeteilt".)

von Tonerde und analogen Metalloxyden, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, Karamel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extraktivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate. Obgleich oft sehr löslich in Wasser, werden sie doch nur durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äußern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber andrerseits scheint ihr eigentümlicher physikalicher Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Anteil nehmen. Die plastischen Bestandteile des Tierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen zu bezeichnen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidalzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Kristalloidsubstanzen bezeichnen. Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur beruhende.

„Obgleich chemisch untätig im gewöhnlichen Sinne des Wortes besitzen doch die Kolloidsubstanzen eine auf ihren physikalischen Eigenschaften beruhende, eigentümliche, gleichsam kompensierende Tätigkeit. Während die Starrheit kristallinischer Substanzen äußere Eindrücke nicht zurückläßt, vermittelt die Weichheit gallertartiger Kolloidsubstanzen einen Übergang zum Flüssigsein und können die Kolloidsubstanzen ein Medium für Flüssigkeitsdiffusion sein, wie Wasser selbst. Dieselbe Durchdringbarkeit scheint bei solchen Kolloidsubstanzen, welche noch bei hoher Temperatur existieren können, sich in Form der Cämentation zu zeigen. Deshalb sind die Kolloidsubstanzen auch äußeren Einwirkungen zugänglich. Eine andere und wesentlich charakteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Kolloidsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Kolloidsubstanzen scheint auch stets eine pektöse Modifikation zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten

Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, läßt sich aber nicht aufbewahren; es kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Kolloidsubstanz noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure, wie z. B. den Feuerstein, läßt sich oft erkennen, daß sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder kolloidalen Zustand in den kristallinischen übergegangen ist. Der Kolloidalzustand ist in der Tat ein dynamischer Zustand der Materie, während der kristallinische der statische ist. Der Kolloidsubstanz wohnt Tätigkeit (Energia) inne. Man kann sie als die wahrscheinlich erste Quelle der Kraft betrachten, welche bei Vitalitätserscheinungen sich zeigt. Der Allmählichkeit, mit welcher Veränderungen an Kolloidsubstanzen auftreten (denn sie erfordern immer Zeit als eine wesentliche Bedingung), mag auch wohl die charakteristische Verzögerung, mit welcher chemisch-organische Umsetzungen statthaben, zugeschrieben werden"[1]) (p. 1—4).

Graham beschreibt dann den einfachen Diffusionsversuch im Zylinder und bemerkt, daß der Trennung durch Diffusion die Eigenschaft der Kristalloide, durch gallertartige Massen von Schleim, Stärke, Gelose etc. leicht hindurchzugehen, zu statten kommt, während letztere Substanzen den Kolloiden großen Widerstand entgegensetzen oder den Durchgang derselben ganz verhindern. So läßt dünnes, französisches Briefpapier aus einer Mischung von Zucker und arabischem Gummi fast nur den ersteren hindurch. Diese Trennung ist analog derjenigen von Kohlensäure und Wasserstoff durch eine dünne Wasserhaut. — Er fährt dann fort:

„Es möge mir erlaubt sein, die mittelst Diffusion durch eine Scheidewand von gallertartiger Substanz bewirkte Scheidung als Dialyse zu bezeichnen. Das zweckmäßigste Material für die Her-

1) An den allgemeinen Ausführungen Grahams ließe sich heute mancherlei aussetzen. So ist es nicht ganz zutreffend, daß Kolloide unfähig wären, in den kristallinischen Zustand überzugehen. — Nicht alle Kolloide geben Gallerten; auch hat van Bemmelen gezeigt, daß es sich bei den Hydrogelen meist nicht um eigentliche chemische Hydrate handelt. Chemische Indifferenz und die von Graham öfter betonte Trägheit der Reaktionen sind nicht immer charakteristisch für Kolloide. Noch manches andere ließe sich aussetzen; man bedenke aber, daß Graham der erste war, der das Allgemeine in der großen Mannigfaltigkeit der Kolloide erkannt hat, und daß seine Ausführungen vor mehr als 40 Jahren geschrieben wurden.

stellung einer dialytischen Scheidewand ist das sogenannte vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, welches zuerst von Herrn GAINE dargestellt und nun mit vielem Erfolg durch die Herren DE LA RUE fabriziert wird.“

Die nach der Methode der Gefäßdiffusion angestellten Versuche, deren Bedeutung für die physikalische Chemie ja hinlänglich bekannt ist, werden p. 9—28 eingehend beschrieben; dann wendet sich GRAHAM der eigentlichen Dialyse zu, beschreibt den Dialysator und bespricht die bei der Dialyse einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln (p. 28—36).

Darstellung von Kolloidsubstanzen durch Dialyse. „Manche Kolloidsubstanzen lassen sich mit großem Vorteil dadurch reinigen, daß man sie auf den Dialysator bringt; begleitende Kristalloidsubstanzen werden entfernt, und die Kolloidsubstanz bleibt rein zurück[1]). Die Reinigung löslicher Kolloidsubstanzen läßt sich selten nur durch andere bekannte Mittel bewirken und die Dialyse gibt offenbar das beste Verfahren ab, solche Substanzen frei von Kristalloiden darzustellen.“

„Lösliche Kieselsäure. Eine Lösung von Kieselsäure wird erhalten durch Zusatz von kieselsaurem Natron zu verdünnter Salzsäure, wobei die letztere in großem Überschuß gelassen wird. Außer Salzsäure enthält eine solche Lösung auch noch Chlornatrium, welches Salz die Kieselsäure beim Erhitzen der Lösung zum Gelatinieren bringt und auch sonst noch verändernd auf ihre Eigenschaften einwirkt. Als nun solche Kieselsäurelösung in einen Dialysator mit Pergamentpapierscheidewand, wie sonst 10 mm hoch, gegossen wurde, verlor sie in 24 Stunden 5 Proz. von ihrem Kieselsäuregehalt und 86 Proz. von ihrem Salzsäuregehalt. Nach viertägigem Verweilen auf dem Dialysator wurde die Flüssigkeit nicht mehr durch salpetersaures Silber getrübt; der ganze Gehalt an Chlorverbindungen war weggegangen ohne weiteren Verlust an Kieselsäure. Bei einem anderen Versuch wurden 112 g kieselsaures Natron, 67,2 g wasserfreie Salzsäure und 1000 ccm Wasser zusammengebracht und in Lösung in einen glockenförmigen, 10 Zoll im Durchmesser habenden Dialysator gebracht; nach vier Tagen

1) Es ist das nicht so aufzufassen, daß durch Dialyse eine vollkommene Entfernung der Kristalloide stets erreicht würde; immerhin ist die Reinigung eine so weitgehende, daß die Verunreinigungen oft unter die Grenze des analytisch Nachweisbaren sinken (Zs.).

betrug das Volum der Lösung, infolge osmotischer Wirkung, 1235 ccm (Kolloidsubstanzen zeigen im allgemeinen große osmotische Wirksamkeit). Die Lösung gab nun mit salpetersaurem Silber keine Fällung und enthielt 60,5 g Kieselsäure; 6,7 g dieser Substanz waren weggegangen. Die Lösung enthielt 4,9 Proz. Kieselsäure [1]).

„Die auf diese Art erhaltene reine Lösung von Kieselsäure läßt sich in einem Kolben kochen und beträchtlich konzentrieren, ohne Veränderung zu erleiden; wird sie aber in einem offenen Gefäß erhitzt, so bildet sich leicht ein Ring von unlöslicher Kieselsäure am Rande der Flüssigkeit, und dieser läßt dann bald das ganze gelatinieren. Die reine Lösung von Kieselsäurehydrat ist klar und farblos, und, selbst bei einem Gehalt von 14 Proz. Kieselsäure nicht im geringsten zähflüssig. Die Lösung bleibt um so länger unverändert, je länger sie dialytisch behandelt wurde, und je reiner sie ist. Aber auch eine solche Lösung läßt sich, ausgenommen wenn sie beträchtlich verdünnt ist, nicht leicht länger als einige Tage aufbewahren. Sie wird bald schwach opalisierend und nach einiger Zeit wird das ganze ziemlich rasch pektös unter Bildung einer festen, durchsichtigen, farblosen oder schwach opalisierenden nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte. Diese Gallerte zieht sich dann in einigen Tagen zusammen, selbst in einem geschlossenen Gefäße, und reines Wasser tritt aus derselben aus. Die Koagulation der Kieselsäure wird in wenigen Minuten bewirkt durch eine Lösung, welche nur $^1/_{10000}$ eines kohlensauren Alkalis oder einer kohlensauren Erde enthält, aber nicht durch ätzendes Ammoniak noch durch neutrale oder saure Salze. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bringen die Kieselsäure nicht zum Koagulieren, aber wenige Blasen Kohlensäure durch die Lösung geleitet lassen diesen Erfolg nach einiger Zeit eintreten. Alkohol und Zucker wirken selbst in größerer Menge nicht ausscheidend; aber weder schützen sie die

1) Jordis und Kanter (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1903, Bd. XXXV, p. 18) haben im Widerspruch zu Grahams Angaben gefunden, daß bei der Dialyse von kolloidaler Kieselsäure erst nach 1—3 Wochen die Chlorreaktion im Dialysatorinhalt verschwindet; Verschiedenheiten in der Beschaffenheit der Pergamentmembranen und bei der Dialyse gewählte Verhältnisse dürften in hohem Maße den Verlauf derselben beeinflussen; vielleicht ist der erwähnte Widerspruch darauf zurückzuführen. Ich kann aber nicht aus Grahams Ausführungen (weder im deutschen noch im englischen Texte) erkennen, daß er nicht den Dialysatorinhalt, sondern bloß das Außenwasser auf Chlor geprüft hätte, wie Jordis und Kanter anzunehmen scheinen.

Kieselsäure vor der Einwirkung der kohlensauren Alkalien noch davor, daß mit der Zeit die bis dahin flüssige Kolloidsubstanz pektös wird. Salzsäure gibt der Lösung Beständigkeit, und so wirkt auch ein geringer Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron."

„Die Lösung der im Kolloidzustand befindlichen Kieselsäure wird durch einige andere lösliche Kolloidsubstanzen gefällt; so durch Leim, Tonerde und Eisenoxyd, aber nicht durch Gummi oder Karamel. Da das einmal zum Gelatinieren gekommene Kieselsäurehydrat weder durch Wasser noch durch Säuren wieder löslich gemacht werden kann, so muß man die Existenz zweier allotropischer Modifikationen dieser Substanz annehmen, nämlich eines löslichen und eines unlöslichen Kieselsäurehydrats, der flüssigen und der pektösen Form dieser Kolloidsubstanz" (p. 36–39).

Das gewöhnliche kieselsaure Natron ist keine Kolloidsubstanz; es diffundiert durch Membranen. Die kolloidale Kieselsäure besitzt saure Reaktion, welche durch Alkali neutralisiert werden kann[1].

„Die saure Reaktion von 100 Teilen löslicher Kieselsäure wird neutralisiert durch 1,85 Teile Kali und durch entsprechende Mengen Soda und Ammoniak. Die so gebildeten Colli-Silikate oder Co-Silikate sind löslich und beständiger, als die flüssige Kieselsäure, aber sie werden durch Kohlensäure oder durch kohlensaures Alkali, wenn man sie wenige Minuten stehen läßt, pektös. Das Co-Silikat des Kalis bildet beim Eintrocknen im leeren Raum ein durchscheinendes, wasserhaltiges Häutchen, welches nicht durch Wasser zersetzt wird und etwa 10000 Teile Wasser zur Lösung bedarf. Das kieselsaure Natron, welches FORCHHAMMER durch Kochen frisch gefällter Kieselsäure mit kohlensaurem Natron und Sammeln des beim Abkühlen sich ausscheidenden Niederschlags darstellte, enthält 2,74 Proz. Natron und ist durch die Formel $NaO + 36 SiO_2$ ausgedrückt (Gmelin). Dieses Silikat ist vermutlich ein Co-Silikat des Natrons im pektösen Zustand. Lösliche Kieselsäure bringt in Kalkwasser einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher 6 Proz. und mehr Kalk enthält. Dieses wie die übrigen unlöslichen Co-Silikate der Erden lassen sich nicht leicht als bestimmte Verbindungen erhalten. Sie geben bei dem Auswaschen mit Wasser ein mehr basisches Silikat an dieses ab. Die Zusammensetzung dieser Salze, wie auch die der Verbindung mit Leim ergab sich wechselnd, je nachdem die Darstellungsweise ab-

1) Vergl. JORDIS (Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, No. 36).

geändert wurde. Die durch Zusatz von Leimlösung zu überschüssiger Kieselsäure erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse auf 100 Teile Kieselsäure 56 Teile Leim, oder etwas mehr als die Hälfte von der Menge Leim, welche in dem durch Mischung beider Lösungen in der umgekehrten Ordnung dargestellten Präparat gefunden worden war. Bekanntlich zeigt die Verbindung des Leims mit Galläpfel-Gerbsäure dieselbe Veränderlichkeit in der Zusammensetzung" (p. 39—41).

„Lösliche Tonerde. — Wir verdanken WALTER CRUM die interessante Entdeckung, daß Tonerde auch bei Abwesenheit jeglicher Säure in Wasser gelöst sein kann. Aber zwei lösliche Modifikationen der Tonerde existieren, Tonerde und Metatonerde. Letztere ist die von CRUM untersuchte Substanz. Wird eine Lösung von neutralem Chloraluminium (Al_2Cl_3) auf den Dialysator gebracht, so diffundiert dieses Salz unzersetzt. Wird aber vorher ein Überschuß von Tonerdehydrat in dem Chlorid gelöst, so entweicht das letztere Salz durch Diffusion allmählich und das Tonerdehydrat bleibt, mit wenig oder keiner Säure verbunden, in löslichem Zustand zurück. Eine Lösung von Tonerde in Chloraluminium, bestehend ursprünglich aus 52 Teilen Tonerde auf 48 Teilen Salzsäure, enthielt nach sechstägiger Dialyse 66,5 Proz. Tonerde, nach 11 Tagen 76,5 Proz., nach 17 Tagen 92,4 Proz. und nach 25 Tagen zeigte sich die Tonerde fast frei von Säure, da nur Spuren von Salzsäure durch eine saure Lösung von salpetersaurem Silber angezeigt wurden. Aber bei solchen Versuchen wird die Tonerde auf dem Dialysator oft pektös, ehe noch die Salzsäure vollständig von ihr weggegangen ist.

„Essigsaure Tonerde mit überschüssiger Tonerde gab ähnliche Resultate. Die Tonerde blieb auf dem Dialysator 21 Tage lang flüssig, und als sie pektös wurde, enthielt sie noch 3,4 Proz. Essigsäure, was dem Verhältnis von 1 Äq. Säure auf 28,2 Äq. Tonerde entspricht.

„Lösliche Tonerde ist eine der wenigst beständigen Verbindungen, welcher Umstand es äußerst schwierig macht, sie rein darzustellen. Sie wird durch so kleine Mengen schwefelsaures Kali und, wie ich glaube, auch aller anderen Salze, daß sie kaum angebbar sind, koaguliert oder in den pektösen Zustand übergeführt; ebenso durch Ammoniak. Eine 2 oder 3 proz. Tonerde enthaltende Lösung wurde durch wenige Tropfen Brunnenwasser zum Koagulieren gebracht, und konnte nicht, ohne zu ge-

latinieren, aus einem Glas in das andere gegossen werden, wenn das Glas nicht vorher mit destilliertem Wasser ausgewaschen worden war. Auch kleine Mengen von Säuren bewirken Koagulation; aber die niedergeschlagene Tonerde löst sich leicht in einem Überschuß der Säure. Auch die Kolloidsubstanzen Gummi und Karamel wirken als Fällungsmittel.

„Diese Tonerde ist ein Beizmittel und besitzt in der Tat alle die Eigenschaften des Alauns und der gewöhnlichen Tonerdesalze. Eine 0,5 Proz. Tonerde enthaltende Lösung kann gekocht werden ohne zu gelatinieren; aber wenn sie auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingeengt ist, so koaguliert sie plötzlich. Wird lösliche Tonerde auf gerötetes Lackmuspapier gebracht, so gelatiniert sie und bildet einen schwachen blauen Ring um den Tropfen herum, als Anzeige einer schwachen alkalischen Reaktion. Lösliche Tonerde wird nicht durch Alkohol noch durch Zucker gefällt. Eine reine Lösung von Tonerde bleibt, wenn auch verdünnt, höchstens einige Tage lang flüssig."

„Wie Kieselsäurehydrat kann auch die kolloidale Tonerde im flüssigen und im pektösen Zustand existieren, oder sie hat eine lösliche und eine unlösliche Form, welche letztere die gallertartige Tonerde ist, wie sie durch Basen niedergeschlagen wird. Es ist klar, daß die so außerordentlich energische Wirkung der Salze, das Tonerdehydrat zum Koagulieren zu bringen, verhindern muß, daß diese Substanz je bei der Abscheidung aus einer Verbindung durch eine Base im löslichen Zustand auftreten kann."

„Lösliche Metatonerde" kann nach der Methode von Crum erhalten werden durch Wegkochen der Essigsäure aus einer Lösung von essigsaurer Tonerde oder nach Graham durch Dialyse einer durch mehrtägiges Erhitzen veränderten Lösung von essigsaurer Tonerde. Der Dialysatorinhalt enthält nach sechs Tagen noch etwas Essigsäure.

„Die Tonerde existiert hier in einem allotropischen Zustande, in welchem sie nicht mehr als Beizmittel wirkt und, wenn niedergeschlagen, eine Gallerte bildet, die durch einen Überschuß von Säure nicht gelöst wird. Die Metatonerde gleicht der Tonerde darin, daß auch sie durch ganz kleine Mengen Säuren oder Basen oder der meisten Salze koaguliert wird. Crum fand, daß die Lösung von Metatonerde größere Mengen von essigsauren, salpetersauren und salzsauren Salzen braucht, damit Koagulation bewirkt werde, als von den vorhergehenden Substanzen. Die Lösung der

Metatonerde ist geschmacklos und ganz neutral gegen Reagenzpapier, wie ich selbst beobachtete."

„Wie die Tonerde hat somit auch diese Kolloidsubstanz eine flüssige und eine pektöse Form, die flüssige lösliche Metatonerde und die gallertartige unlösliche Metatonerde". (p. 41—45.)

GRAHAM beschreibt hierauf lösliches Eisenoxyd und Metaeisenoxyd, die den entsprechenden Tonerdekolloiden analog sind. Das Hydrosol von Ferrocyankupfer entsteht durch Mischen sehr verdünnter Lösungen von Ferrocyankalium mit Kupfersulfat (1:3000) und darauf folgende Dialyse. Gefälltes Ferrocyankupfer wird nicht durch oxalsaures Kali oder Oxalsäure, wohl aber durch ein Viertel seines Gewichts an neutralem, oxalsaurem Ammoniak gelöst. Eine 3—4 proz. Ferrocyankupfer enthaltende Lösung hat eine dunkelrötlichbraune Färbung, ist im durchfallenden Licht durchsichtig, aber im reflektierten Licht trübe. Dasselbe Aussehen hat auch Metaeisenoxyd. Eine kleine Menge Ammoniaksalz wird bei der Dialyse kräftig zurückgehalten.

Das flüssige Ferrocyankupfer kann erhitzt werden, wird aber durch fremdartige Substanzen, wie Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure (Oxalsäure und Weinsäure bei leichtem Erwärmen), leicht pektös. Essigsäure hat diese Wirkung nicht. Metallsalze koagulieren die Lösung. Die Kolloidallösung von Berlinerblau wird durch Zinksulfat etc. pektös, braucht aber größere Mengen von Alkalisalzen zur Fällung. GRAHAM beschreibt noch lösliche Verbindungen von Zucker mit Kupferoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd und von Zucker mit Kalk. Die letztere bildet beim Erhitzen ein festes Koagulum. Ebenso ist die Lösung von weinsaurem Kupfer in Alkali kolloidal. (p. 45—52.)

Lösliches Chromoxyd (p. 52) wird ähnlich wie die lösliche Tonerde gewonnen; nach 38 Tagen wurde die Lösung auf dem Dialysator teilweise gallertig und enthielt 1,5 Teile Säure auf 98,5 Teile Oxyd, oder 1 Äq. Säure auf 31,2 Äq. Chromoxyd. Durch Spuren von Salzen wird sie gallertig, und dann bewirkt Wasser, selbst beim Erhitzen, nicht mehr Lösung.

„Es ergibt sich also, daß die Hydrate der Oxyde aus der Tonerdegruppe im freien Zustande als zweierlei Kolloidsubstanzen auftreten können; daß zwei Arten von jedem dieser Oxydhydrate existieren, als deren Typen sich Tonerde und Metatonerde betrachten lassen, wo die eine Art sich von einem unveränderten Salz und die andere sich von einem erhitztem, essigsauren Salz

der Base ableitet; ferner, daß jeder dieser Arten zwei Formen zukommen, eine lösliche und eine unlösliche oder koagulierte. Dieses letztere Auftreten von zweierlei Formen ist wohl zu unterscheiden von dem vorher erwähnten Auftreten allotropischer Zustände eines und desselben Oxyds. Das Zukommen einer löslichen und einer unlöslichen (flüssigen und pektösen) Modifikation ist nicht auf Kieselsäurehydrat und die Oxyde der Tonerdegruppe beschränkt, sondern ergibt sich als etwas sehr verbreitetes, wenn nicht ganz allgemeines für die Kolloidsubstanzen. Die zweierlei Formen finden ihren Typus im Fibrin des Blutes.“ (p. 54.)

Die ammoniakalischen Lösungen von Kupfer- und Zinkoxyd diffundieren durch eine Scheidewand und sind deshalb nicht den Kolloidsubstanzen zuzuzählen.

Dialyse organischer Kolloidsubstanzen (p. 55—63). Gerbsäure wandert durch Pergamentpapier etwa zweihundertmal weniger rasch als Chlornatrium; arabisches Gummi etwa vierhundertmal langsamer.

„Die Scheidung von Kolloidsubstanzen und Kristalloidsubstanzen durch Dialyse ist somit im allgemeinen vollständiger, als nach der relativen Diffusibilität der zwei Klassen von Substanzen zu erwarten wäre“.

Vegetabilisches Gummi ist nach FREMY gummisaurer Kalk und läßt sich nach Salzsäurezusatz durch Dialyse vom Kalk befreien. 100 Teile der entstandenen Gummisäure wurden durch 2,85 Teile Kali neutralisiert. Diese Menge Kali ist nahezu äquivalent der des ursprünglich in dem Gummi enthaltenen Kalks. Wird Gummisäure bei 100^0 getrocknet, so ist sie unlöslich in Wasser. Gummisäure und Leim geben ölige Tropfen, welche beim Stehen eine farblose Gallerte bilden, die sich schon bei 50^0 verflüssigt.

Dextrin ist kolloidal, es diffundiert aber langsam durch tierischen Schleim.

Karamel. Rohes Karamel, durch Erhitzen von Rohrzucker auf 210—220^0 erhalten, läßt, auf den Dialysator gebracht, färbende Substanzen hindurchgehen; es bleibt die kohlenstoffreichste Substanz zurück. Eine 10 prozentige Lösung davon ist gummiartig und bildet eine zitternde Gallerte, die in Wasser vollständig löslich ist. Sie trocknet beim Verdunsten im Vakuum zu einer schwarzen, glänzenden Masse ein, welche noch wasserhaltig, zäh und elastisch ist; vollständig ausgetrocknet läßt sie sich bis 120^0 erhitzen und

bleibt doch noch vollständig löslich. Wird die erstgenannte Lösung aber auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, so wird sie unlöslich; lösliches und unlösliches Karamel haben dieselbe Zusammensetzung, entsprechend einer empirischen Formel: $C_{24}H_{15}O_{15}$. Flüssiges Karamel ist ganz geschmacklos, reagiert neutral und ist außerordentlich empfindlich gegen kristalloidale Reagentien. Spuren von Mineralsäuren, Alkalisalzen und Alkohol machen es pektös; das gefällte Karamel bildet dann eine bräunlich-schwarze, pulverige Substanz, die in heißem wie in kaltem Wasser unlöslich ist. „Die Gegenwart von Zucker und den intermediären braunen Substanzen schützt das flüssige Karamel in bemerkenswerter Weise vor der Einwirkung von kristalloiden Substanzen und hierauf beruht, daß die eben besprochenen Eigenschaften nicht am rohen Karamel beobachtet werden“ [1]). Pektösem Karamel läßt sich seine Löslichkeit durch verdünnte Kalilösung leicht wiedergeben; es wird darin gallertartig und löst sich beim Erwärmen. Durch Essigsäure und Dialyse wird das Kali wieder entfernt, und reines, lösliches Karamel bleibt auf dem Dialysator.

Karamel ist etwa 600mal weniger dialysabel als Chlornatrium und 200mal weniger als Zucker. GRAHAM erinnert an die Analogie zwischen Karamel und Steinkohle: „Die Karamelbildung scheint der erste Schritt in einer Richtung, der Beginn einer Kolloidalumwandlung zu sein, welche sich nur in dem langsamen Verlauf geologischer Zeitalter vollendet (p. 61).“

Albumin. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Albumin aus Hühnereiern wurde dialysiert; es hinterblieb vollkommen aschenfreies Albumin; das in dieser Weise dargestellte Albumin hat schwach saure Reaktionen. Reines Albumin nach WURTZs Verfahren hergestellt ist 1000mal weniger dialysabel als Chlornatrium; wird diese Substanz mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Natronhydrat versetzt, so dialysiert aus ihrer Lösung nur das letztere; seine Scheidung vom Albumin ist eine vollständige. Eine durch Hitze koagulierte Schicht von Albumin ist gegen Albuminlösung vollständig undurchlässig.

1) Es ist dies das erste Beispiel einer als solche erkannten Schutzwirkung und es ist bemerkenswert, daß diffundierende Substanzen dieselbe ausübten. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß das Karamel sich dem kolloidalen Golde ähnlich verhält, sich aber u. a. durch die Wasserlöslichkeit seines Trockenrückstandes von diesem unterscheidet.

Weder gallertiges Stärkemehl, noch Tierleim in Wasser gelöst, noch Fleischextrakt diffundieren durch Membranen.

GRAHAM beschreibt hierauf die bekannte Scheidung der arsenigen Säure aus Kolloidalflüssigkeiten durch Dialyse (p. 63—67).

„Über den Kolloidalzustand der Materie. Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid- und Kristalloidsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlaß zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht.

„Der Kolloidalcharakter wird durch das Übergehen in den flüssigen Zustand nicht aufgehoben und ist deshalb mehr, als nur eine Modifikation des physikalischen Zustandes starrer Substanzen. Einige Kolloidsubstanzen sind löslich in Wasser, wie z. B. Leim und arabisches Gummi; andere sind unlöslich, wie z. B. Gummi-Traganth. Einige Kolloidsubstanzen hinwieder bilden mit Wasser starre Verbindungen, wie z. B. Leim und Gummi-Traganth, während andere, wie z. B. Gerbsäure, dies nicht tun. In diesen Beziehungen zeigen die Kolloidsubstanzen ebenso große Verschiedenartigkeit der Eigenschaften, wie die Kristalloidsubstanzen. Ein gewisser Parallelismus erhält sich zwischen den beiden Klassen, ihrer Verschiedenheiten ungeachtet.

„Alle die bezüglich der Lösung eines Salzes oder einer Kristalloidsubstanz bekannten Erscheinungen finden sich wohl auch bei der Lösung einer Kolloidsubstanz, doch bezüglich des Grades bedeutend abgeändert. Der Vorgang wird verlangsamt; Zeit erscheint in der Tat als wesentlich für alle Veränderungen von Kolloidsubstanzen. Die Temperaturveränderung, welche sonst gewöhnlich bei Lösungsvorgängen sich zeigt, wird ganz unmerkbar. Die Kolloidsubstanz, obgleich oft in großer Menge von dem Lösungsmittel aufgelöst, ist doch nur durch eine merkwürdig geringe Kraft in Lösung gehalten. Deshalb werden Kolloidsubstanzen im allgemeinen durch Versetzen ihrer Lösung mit irgend einer Substanz der anderen Klasse ausgeschieden und gefällt. Von allen Eigenschaften der

Kolloidsubstanzen sind die langsame Diffusion, und daß sie nicht durch Kolloidalscheidewände hindurchgehen, die diensamsten zur Unterscheidung von Kristalloidsubstanzen. Kolloidsubstanzen haben schwache chemische Reaktionen, aber sie zeigen zugleich im allgemeinen viel Empfindlichkeit gegen flüssige Reagentien, wie bereits dargelegt wurde.

„Während lösliche Kristalloidsubstanzen immer stark schmecken, sind lösliche Kolloidsubstanzen in hohem Grade geschmacklos. Man kann es als fraglich betrachten, ob eine Kolloidsubstanz in den Mund gebracht überhaupt bis an die Enden der Geschmacksnerven kommt, da die letzteren vermutlich durch eine Kolloidmembran geschützt sind, welche für lösliche Substanzen von demselben physikalischen Zustand undurchgänglich ist.“ (p. 68—69).

„Eine Hinneigung zu freiwilliger Umwandlung, welche manchmal auch bei Kristalloidsubstanzen beobachtet wird, scheint der anderen Klasse von Substanzen allgemein zuzukommen. Die flüssige Kolloidsubstanz wird pektös und unlöslich durch die Berührung mit gewissen anderen Substanzen, ohne sich mit diesen zu verbinden, und oft geht jene Umwandlung schon unter dem bloßen Einfluß der Zeit vor sich. Die Substanz, welche den Übergang in den pektösen Zustand bewirkt, scheint nur etwas, was doch bevorsteht, zu beschleunigen. Und selbst unter Beibehaltung des flüssigen Zustandes kann eine Kolloidsubstanz sich merklich verändern, anstatt farblos zu bleiben opalisierend werden; und in dem pektösen Zustand kann der Grad des Gewässertseins infolge innerer Umwandlung ein anderer werden. Wie das allmähliche Vorschreiten der Veränderung bei Kolloidsubstanzen durch die Zeit bewirkt wird, bleibt späterer Untersuchung noch vorbehalten.“

„Das Äquivalentgewicht einer Kolloidsubstanz scheint stets hoch zu sein, wenn auch das Verhältnis zwischen den Elementen der Substanz ein einfaches sein mag. Gummisäure z. B läßt sich durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ ausdrücken, aber nach den kleinen Mengen Kalk und Kali zu urteilen, welche zur Neutralisation dieser Säure hinreichen, müssen die wahren Zahlen der Formel mehrmals größer sein. Es ist schwer zu vermeiden, die Trägheit der Kolloidsubstanzen mit ihren hohen Äquivalentgewichten in Zusammenhang zu bringen, namentlich wo die hohe Zahl durch die Wiederholung einer kleineren Zahl herauskommt. Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer

Kolloidsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloidalzustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge.

„Bei der Kieselsäure, welche sowohl als Kristalloid- wie als Kolloidsubstanz in Verbindung existieren kann, haben wir zwei Reihen von Verbindungen, Silikate und Co-Silikate, wo die Säure der letzteren ein viel höheres (in einem Salze 36mal größeres) Äquivalentgewicht zu haben scheint, wie die Säure der ersteren. Der anscheinend kleine Gehalt an Säure in einer Art von Metallsalzen, wie z. B. in gewissen, roten Eisensalzen, findet seine Erklärung in dem hohen Äquivalentgewicht der darin im Kolloidzustand enthaltenen Basen. Daß eine unlösliche Kolloidsubstanz wie z. B. Berlinerblau, kleine Mengen der bei seiner Fällung anwesenden Salze mit niederreißt, mag eine ähnliche Erklärung zulassen" (p. 70 bis 71).

„An der Stelle der Härte der Kristalloidsubstanzen und des Auftretens von Kristallflächen und bestimmter Winkel an denselben zeigt sich bei den Kolloidsubstanzen eine gewisse Weichheit und eine mehr oder weniger zugerundete äußere Begrenzung. Das Kristallisationswasser der ersteren ist bei den letzteren durch Gelatinationswasser repräsentiert. Das in den gallertartigen Hydraten enthaltene Wasser wird nach CHEVREUL passend als durch „Kapillaraffinität" zurückgehalten bezeichnet, d. i. durch eine sowohl physikalischen als chemischen Charakter tragende Anziehung (p. 72).

GRAHAM gibt am Schlusse seiner bedeutungsvollen Arbeit noch eine Erklärung der Osmose, welche im Wesentlichen mit einer von LIEBIG schon früher ausgesprochenen Anschauung übereinstimmt.

Den Inhalt einer anderen wertvollen Arbeit GRAHAMs wollen wir zum größeren Teil mit des Autors eigenen Worten wiedergeben.

b) Über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Kolloidsubstanzen; von THOMAS GRAHAM[1]).

„Die in bezug auf Löslichkeit herrschenden Begriffe sind vornehmlich von Betrachtungen über kristallinische Salze abgeleitet und

---

1) THOMAS GRAHAM. („Aus den Proceedings of the Royal Society, 16. Juni 1864, vom Herrn Verfasser übersandt".) POGG. Ann. 1864, Bd. CXXIII, p. 529—541.

sind nur sehr unvollkommen anwendbar auf die Klasse der Kolloidsubstanzen. Kieselsäurehydrat z. B. ist im löslichen Zustand, ganz eigentlich gesprochen, ein flüssiger Körper, wie Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser. Wir können hinsichtlich der Kieselsäure nicht von Graden der Löslichkeit sprechen, wie von den Graden der Löslichkeit eines Salzes, es sei denn mit Bezug auf Kieselsäure im gelatinösen Zustande, welche man gewöhnlich als unlöslich betrachtet. Die Kieselsäuregallerte kann mehr oder weniger reich an gebundenem Wasser sein, wenn sie frisch bereitet ist, und sie scheint löslich zu sein im Verhältnis des Betrages ihres Wassergehalts. Eine Gallerte, welche 1 Proz. Kieselsäure enthält, gibt mit kaltem Wasser eine Lösung, welche ungefähr 1 Teil Kieselsäure in 5000 Teilen Wasser enthält; eine Gallerte, welche 5 Proz. Kieselsäure enthält, gibt eine Lösung, die ungefähr 1 Teil Säure in 10 000 Teilen Wasser enthält. Eine weniger wasserreiche Gallerte, als die zuletzt genannte, ist noch weniger löslich, und wenn endlich die Gallerte wasserfrei gemacht ist, so gibt sie weiße, wie Gummi aussehende Massen, welche ganz unlöslich zu sein scheinen, wie die leichte, staubige Kieselsäure, welche man bei der gewöhnlichen Silikatanalyse erhält, indem man eine mit Salzen beladene Gallerte trocknet.

„Das Flüssigsein der Kieselsäure wird nur durch eine bleibende Umwandlung (nämlich Koagulation oder Pektisation) affiziert, durch welche die Säure in die gelatinöse oder pektöse Form umgewandelt wird und ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Das Flüssigsein ist permanent im Verhältnis zum Grade der Verdünnung der Kieselsäure und scheint durch eine niedrige Temperatur begünstigt zu werden; umgekehrt wirkt Konzentration und Temperaturerhöhung ihm entgegen. Eine flüssige Kieselsäure von 10 oder 12 Proz. wird bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden von selbst pektös, und sofort, wenn sie erhitzt wird. Eine Flüssigkeit von 5 Proz. kann fünf oder sechs Tage lang aufbewahrt werden, eine Flüssigkeit von 2 Proz. zwei oder drei Monate, und eine Flüssigkeit von 1 Proz. war noch nach zwei Jahren nicht pektös geworden. Verdünnte Lösungen von $^1/_{10}$ Proz. oder weniger werden ohne Zweifel durch die Zeit so gut wie nicht verändert und daher rührt die Möglichkeit, daß lösliche Kieselsäure in der Natur existiert. Ich muß indessen hinzufügen, daß keine Lösung von Kieselsäure in Wasser, verdünnt oder konzentriert, irgend eine Neigung gezeigt hat, Kristalle abzusetzen, sondern immer beim Trocknen

als ein kolloidaler, glasiger Hyalith erscheint. Die Bildung von Quarzkristallen bei niedriger Temperatur, wie man sie so häufig in der Natur findet, bleibt noch ein Geheimnis. Ich kann mir nur denken, daß solche Kristalle auf eine unbegreiflich langsame Weise und aus Lösungen von Kieselsäure, die außerordentlich verdünnt sind, gebildet werden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den kolloidalen Charakter von Substanzen und kann daher ihrer Tendenz zu kristallisieren Raum geben und sie zu entwickeln erlauben, besonders wo der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich ist, wie beim Quarz.

„Die Pektisation von flüssiger Kieselsäure wird durch Kontakt mit pulverförmigen festen Stoffen befördert. Durch Kontakt mit gestoßenem Graphit, welcher chemisch inaktiv ist, wird die Pektisation einer 5 prozentigen Kieselsäure in einer oder zwei Stunden zustande gebracht, und die einer 2 prozentigen Kieselsäure in zwei Tagen. Eine Steigerung der Temperatur um 1,1 ^{0} C wurde während der Bildung der 5 prozentigen Gallerte beobachtet.

„Der schließlichen Pektisation der Kieselsäure geht eine stufenweise Verdickung in der Flüssigkeit selbst vorher. Das Strömen flüssiger Kolloide durch ein Kapillarrohr ist immer langsam im Vergleich mit dem Strömen von Kristalloidlösungen, sodaß ein Flüssigkeitstranspirationsrohr als ein Kolloidoskop angewendet werden kann. An einer Kolloidflüssigkeit, deren Zähigkeit veränderlich ist, wie Kieselsäure, ist der wachsende Widerstand gegen den Durchgang durch das Kolloidoskop von Tag zu Tage wahrnehmbar. Unmittelbar vor dem Gelatinieren fließt die Kieselsäure wie ein Öl.

„Eine hervorragende Eigenschaft der Kolloide ist die Tendenz ihrer Teilchen, zu adhärieren, sich zu aggregieren und zusammenzuziehen. Diese Selbstanziehung findet statt bei der allmählichen Verdickung der Flüssigkeit und führt, wenn dieselbe fortschreitet, zur Pektisation. In der Gallerte selbst schreitet die fragliche spezifische Kontraktion oder Synaeresis noch fort, indem sie Wasserabscheidung veranlaßt, zugleich mit der Trennung in einen Klumpen und ein Serum, und indem sie mit der Erzeugung einer harten, steinigen Masse von gleicher Struktur endigt, welche wasserfrei sein kann, oder doch nahezu wasserfrei, wenn man dem Wasser gestattet, durch Verdunstung zu entweichen. Die starke Synaeresis von Hausenblase, welche in einem Glasgefäß über Schwefelsäure

im Vakuum getrocknet ist, befähigt die sich zusammenziehende Gelatine, die Oberfläche des Glases aufzureißen.

„Glas selbst ist ein Kolloid und die Adhäsion von Kolloid an Kolloid scheint stärker zu sein, als die von Kolloid an Kristalloid. Wenn die Gelatine in der beschriebenen Weise auf Platten von Kalkspat oder Glimmer getrocknet wurde, so adhärierte sie nicht an der kristallinischen Oberfläche, sondern löste sich beim Trocknen ab. Polierte Glasplatten dürfen nicht in Berührung gelassen werden, wie ganz bekannt ist, wegen der Gefahr einer permanenten Adhäsion zwischen ihren Oberflächen. Die Adhäsion von Stücken glasiger Phosphorsäure aneinander dient schon lange zur Erläuterung der kolloidalen Synaeresis.

Wenn man im Sinne behält, daß die kolloidale Phasis einer Substanz das Resultat einer besonderen Anziehung und Anordnung der Moleküle ist, Eigenschaften, welche dem Stoff nie ganz fehlen, aber in einigen Substanzen vielmehr entwickelt sind als in anderen, so kann es nicht auffallen, daß die Kolloidcharaktere sich nach beiden Seiten hin bis in den flüssigen und festen Zustand geltend machen (p. 529—532)."

Graham erwähnt dann, daß gewisse flüssige Substanzen, die keinen pektisierenden Einfluß auf Kolloide ausüben, das Lösungswasser der kolloidalen Kieselsäure ganz oder teilweise ersetzen können, ohne ein Gerinnen des Kolloids herbeizuführen. Dahin gehören Salz-, Salpeter-, Essig-, Weinsäure, Zuckersyrup, Glyzerin, Alkohol. Er beschreibt dann die Herstellung einer solchen Lösung von Kieselsäure in Alkohol und das Alkogel.

„Das Alkogel oder die feste Verbindung wird leicht erhalten, indem man Massen von gelatinöser Kieselsäure, die 8 bis 10 Proz. der trocknen Säure enthält, in absoluten Alkohol einträgt und den letzteren wiederholentlich erneut, bis das Wasser des Hydrogels völlig durch Alkohol ersetzt ist. Das Alkogel ist im Allgemeinen schwach opalisierend und gleicht im Ansehen dem Hydrogel, indem es fast ganz dessen ursprüngliches Volum beibehält. Folgendes ist die Zusammensetzung eines Alkogels, welches sorgfältig aus einem 9,35 Proz. Kieselsäure enthaltenden Hydrogel bereitet war:

Alkohol	88,13
Wasser	0,23
Kieselsäure	11,64
	100,00

In Wasser getan wird das Alkogel allmählich zersetzt, indem Alkohol herausdiffundiert, und Wasser statt dessen hineintritt, so daß wieder ein Hydrogel entsteht (p. 534—535)."

„Die Schwefelsäureverbindung, das Sulphagel, ist ebenfalls interessant wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie sich bildet, und wegen der Vollständigkeit, mit der das Wasser aus dem ursprünglichen Hydrogel entfernt wird. Eine Masse Kieselsäurehydrat kann, ohne zu zerbrechen, bewahrt werden, wenn sie zuerst in Schwefelsäure, die mit 2 oder 3 Volumen Wasser verdünnt ist, getan wird und dann allmählich in stärkere Säuren gebracht wird, bis man sie zuletzt in konzentriertes Vitriolöl tut. Das Sulphagel sinkt in der letzteren Flüssigkeit unter und kann mit einem Überschuß derselben stundenlang gekocht werden, ohne seine Durchsichtigkeit oder seinen gelatinösen Charakter zu verlieren. Es ist stets etwas geringer an Volumen, als das ursprüngliche Hydrogel, aber fürs Auge nicht mehr als $^1/_5$ oder $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens. Dieses Sulphagel ist durchsichtig und farblos. Wenn ein Sulphagel stark in einem offenen Gefäß erhitzt wird, so findet man, daß die letzten Anteile des gebundenen ersten Hydrats der Schwefelsäure, um ausgetrieben zu werden, eine höhere Temperatur erfordern, als der Kochpunkt der Säure ist. Alle Kieselsäure bleibt zurück und bildet eine weiße, undurchsichtige, poröse Masse wie Bimsstein. Legt man ein Sulphagel in Wasser, so wird es bald zersetzt und das ursprüngliche Hydrogel wieder erzeugt. Unter keinen Umständen scheint eine beständige Verbindung von Schwefelsäure und Kieselsäure, von der Natur eines Salzes, gebildet zu werden. Ein Sulphagel in Alkohol gelegt, gibt schließlich ein reines Alkogel. Ähnliche Kieselsäuregallerte werden leicht gebildet mit den ersten Hydraten von Salpeter-, Essig- und Ameisensäure und sind alle vollkommen durchsichtig.

„Die Erzeugung der eben beschriebenen Kieselsäureverbindungen zeigt, daß ein Kolloid eine Affinität[1]) von weiterem Umfange besitzt, als man füglich vorher sehen konnte. Die organischen Kolloide sind ohne Zweifel mit ähnlichen, weit umfassenden Verwandtschaftskräften ausgestattet, was für den Physiologen von Interesse werden kann. Die Fähigkeit einer Masse von Kieselsäuregallerte, Alkohol oder selbst Oleïn an die Stelle von gebun-

1) Es handelt sich hier nicht um chemische Affinität und um chemische Verbindungen in dem gegenwärtig gebräuchlichen Sinne des Wortes. Siehe dieses Kapitel weiter unten. (Zs.)

denem Wasser ohne Zerstörung oder Veränderung der Form aufzunehmen, kann vielleicht einen Schlüssel abgeben für die Durchdringung der albuminartigen Substanz der Membran durch fettige und andere unlösliche Körper, welche bei der Digestion von Nahrung vorzukommen scheint (p. 535—536)."

„Die Schwäche der Kraft, welche zwei Substanzen zusammenhält, die zu zwei verschiedenen Klassen gehören, indem die eine ein Kolloid, die andere ein Kristalloid ist, ist ein Gegenstand, der Beachtung verdient. Wenn eine solche Verbindung in eine Flüssigkeit gebracht wird, so kann das überlegene Diffusionsvermögen des Kristalloids seine Trennung von dem Kolloid bewirken. So verläßt im Kieselsäurehydrat das gebundene Wasser (ein Kristalloid) die Säure (ein Kolloid), um in den Alkohol zu diffundieren, und wird der Alkohol wiederholentlich erneut, so wird alles Wasser auf diese Weise fortgeschafft, indem gleichzeitig Alkohol (ein anderes Kristalloid) die Stelle von Wasser in Verbindung[1]) mit Kieselsäure einnimmt. Die Flüssigkeit, welche im Überschuß vorhanden ist (hier der Alkohol), nimmt vollständig Besitz von der Kieselsäure. Der Prozeß kehrt sich um, wenn ein Alkogel in ein beträchtliches Volum Wasser getan wird. Dann scheidet sich Alkohol von der Verbindung infolge der Gelegenheit, welche er findet, in Wasser zu diffundieren, und Wasser, welches nun die im Überschuß vorhandene Flüssigkeit ist, nimmt wieder Besitz von der Kieselsäure. Solche Verbindungen erläutern den prädominierenden Einfluß der Masse.

„Selbst die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien geben dem zersetzenden Einfluß der Diffusion nach. Die Verbindung der Kieselsäure mit 1 oder 2 Proz. Natron ist eine Kolloidlösung und erleidet allmähliche Zersetzung, wenn sie, um Kohlensäure abzuhalten, im Vakuum in einem Dialysator über Wasser gesetzt wird. Das Natron diffundiert langsam als kaustisches Natron weg und gibt das gewöhnliche braune Silberoxyd, wenn es mit dem Nitrat dieser Base geprüft wird."

„Die Pektisation flüssiger Kieselsäure und vieler anderer flüssiger Kolloide wird durch Berührung mit kleinen Quantitäten von Salzen auf eine unerklärte Weise bewirkt. Andrerseits kann die gelatinöse Säure wieder verflüssigt und ihre Wirksamkeit wieder hergestellt werden durch Berührung mit einer sehr kleinen Menge Alkali. Die letztere Umwandlung findet allmählich statt, indem

1) Vergl. Anm. p. 43.

ein Teil kaustischen Natrons, in 10 000 Teilen Wasser gelöst, 200 Teile Kieselsäure (im trocknen Zustande gerechnet) in 60 Minuten bei 100° C verflüssigt. Gelatinöse Zinnsäure wird ebenfalls leicht durch eine kleine Quantität Alkali selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt. Das Alkali kann dazu noch, nachdem es das gelatinöse Kolloid verflüssigt hat, wieder von demselben durch Diffusion in Wasser auf einem Dialysator getrennt werden. Die Auflösung dieser Kolloide unter solchen Umständen kann als analog der Auflösung unlöslicher organischer Kolloide, wie sie bei der tierischen Digestion beobachtet ist, betrachtet werden, mit dem Unterschied, daß die lösende Flüssigkeit hier nicht sauer, sondern alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure kann man als das „Pepton" der gelatinösen Kieselsäure ansehen, und man kann von der Verflüssigung der letzteren durch eine Spur Alkali sprechen, wie von der Peptisation der Gallerte. Noch genauer können die durch Dialyse bereiteten reinen Gallerte von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure mit Albumin verglichen werden, da sie durch kleine Quantitäten von Chlorwasserstoffsäure peptisiert werden.

„Flüssige Zinn- und Metazinnsäure. Flüssige Zinnsäure wird bereitet durch Dialysieren von Zinnchlorid unter Hinzufügung von Alkali oder durch Dialyse von Natronstannat unter Zufügung von Chlorwasserstoffsäure. In beiden Fällen wird zuerst eine Gallerte auf dem Dialysator gebildet, aber wenn die Salze hinwegdiffundieren, so wird die Gallerte wieder durch die kleine Menge zurückbleibenden freien Alkalis peptisiert; das Alkali selbst kann durch fortgesetzte Diffusion entfernt werden, indem ein oder zwei Tropfen Jodtinktur die Trennung erleichtern. Die flüssige Zinnsäure wird, wenn man sie erhitzt, in flüssige Metazinnsäure verwandelt. Beide flüssige Säuren sind wegen der Leichtigkeit bemerkenswert, mit welcher sie sowohl durch Hinzufügung von wenig Chlorwasserstoffsäure als durch Salze pektisiert werden.

„Flüssige Titansäure erhalten wir, wenn man gelatinöse Titansäure in einer kleinen Quantität von Chlorwasserstoffsäure ohne Anwendung von Hitze löst und die Flüssigkeit für einige Tage auf einen Dialysator bringt. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als 1 Proz. Titansäure enthalten, sonst gelatiniert sie von selbst, aber sie scheint beständiger, wenn sie verdünnt ist. Sowohl Titansäure, als auch die beiden Zinnsäuren liefern dieselben Klassen von Verbindungen mit Alkohol etc., wie sie bei der Kieselsäure erhalten wurden.

„Flüssige Wolframsäure. Die Dunkelheit, welche so lange über der Wolframsäure geschwebt hat, ist durch eine Untersuchung mit dem Dialysator beseitigt. Sie ist in der Tat ein bemerkenswertes Kolloid, von welchem bisher allein die pektöse Form bekannt war. Flüssige Wolframsäure wird bereitet, indem man verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorsichtig und in einem geringen Überschuß zu einer 5 prozentigen Lösung von wolframsauren Natron fügt und die erhaltene Flüssigkeit dann auf einen Dialysator bringt. In Zwischenräumen von zwei Tagen muß die Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure 2 oder 3 mal wiederholt und die Dialyse fortgesetzt werden, um alles Alkali zu entfernen. Es ist bemerkenswert, daß die gereinigte Säure bei gewönlicher Temperatur durch Säuren, Salze oder Alkohol nicht pektisiert wird. Zur Trocknis verdampft bildet sie glasige Blättchen, wie Gummi oder Gelatine, welche zuweilen so fest an der Oberfläche der Abdampfschale haften, daß sie Teile derselben losreißen. Sie kann bis zu 200 °C erhitzt werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren oder in den pektösen Zustand überzugehen; aber bei einer Temperatur nahe der Rotglut erleidet sie eine molekulare Veränderung, indem sie zugleich 2,42 Proz. Wasser verliert. Fügt man Wasser zur unveränderten Wolframssäure, so wird sie kleistrig und adhäriert wie Gummi, und sie bildet mit ungefähr $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser eine Flüssigkeit, welche so dicht ist, daß Glas darauf schwimmt. Die Lösung braust mit kohlensaurem Natron auf. Der Geschmack von Wolframsäure in wässeriger Lösung ist nicht metallisch oder sauer sondern vielmehr bitter und adstringierend. Lösungen von Wolframsäure, welche 5, 20, 50, 66,5 und 79,8 Proz. trockner Säure enthalten, besitzen bei 19° die folgenden Dichtigkeiten: 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 und 3,243. Im Vakuum eingedampft ist flüssige Wolframsäure farblos; aber an der Luft wird sie grünlich, augenscheinlich durch die desoxydierende Wirkung organischer Materie.

„Flüssige Kieselsäure wird am Pektisieren gehindert, wenn sie mit Wolframsäure gemischt ist, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Bildung der Doppelverbindungen dieser beiden Säuren zusammenhängt, welche Marignac neuerdings nachgewiesen hat.

„Molybdänsäure ist bisher (wie Wolframsäure) nur in der unlöslichen Form bekannt gewesen. Kristallisiertes molybdänsaures Natron in Wasser gelöst wird durch allmähliches Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure im Überschuß ohne unmittelbare Fällung zer-

setzt. Die saure Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, kann nach einigen Stunden gelatinieren, aber wird von selbst wieder flüssig, wenn die Salze hinweg diffundieren. Nach wiederholtem Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure und einer Diffusion von mehreren Tagen bleiben ungefähr 60 Proz. flüssiger Molybdänsäure im reinen Zustande zurück. Bei der Dialyse sowohl der Wolfram- als auch der Molybdänsäure ist die Osmose sehr groß, indem die sauren Lösungen zu dem zwei- oder dreifachen ihres ursprünglichen Volums anwachsen. Die infolgedessen eintretende Verdünnung bewirkt, daß die Reinigung langsam stattfindet im Vergleich zu derjenigen der Kieselsäure, bei welcher die Osmose unbeträchtlich ist. Die Lösung ist gelb, adstringierend von Geschmack, reagiert sauer auf Reagenzpapier und besitzt eine große Beständigkeit. Die Säure kann bei 100° getrocknet werden, ohne sofort ihre Löslichkeit zu verlieren. Trockne Molybdänsäure hat dasselbe gummiartige Aussehen wie Wolframsäure. Nahezu auf den Punkt erhitzt, bei welchem sie sich verflüchtigt, wird reine pulvrige Molybdänsäure noch in einer Lösung von Carbonat oder Bicarbonat von Kali unter Aufbrausen von Kohlensäuregas gelöst.

„Beide Säuren verlieren, mit Natron verbunden, ihre Kolloidalität und geben mannigfache, kristallisierbare Salze. Die reinen, flüssigen Säuren werden auch unlöslich, wenn sie einige Zeit mit Chlorwasserstoffsäure und anderen starken Säuren erhitzt werden (p. 537—541)."

2. Kolloidale Sulfide und Metalle: Folgen ihrer Entdeckung.

Wenn wir vom jetzigen Standpunkt der Erkenntnis zurückblicken auf die wesentlichsten Streitfragen über die Natur der kolloidalen Lösungen, so fällt zunächst auf, daß der Kampf der Meinungen hauptsächlich seinen Ausgang von den irreversiblen Hydrosolen genommen hat und zum Teil auf ein gegenseitiges Mißverständnis zurückzuführen ist. Es war, wie schon Kap. I erwähnt, bei den Chemikern Gebrauch, nur gröbere, heterogen erscheinende Zerteilungen, welche selbständig absetzen, als Suspensionen zu bezeichnen, die klaren, nicht absetzenden Zerteilungen aber als Lösungen, während einige Physiker Zerteilungen desselben Grades als Suspensionen bezeichneten. Nun fanden sich bald Flüssigkeiten, welche eine Zwischenstufe zwischen den Suspensionen und den Lösungen der Chemiker einnahmen. Diese bildeten meist den

Gegenstand der Meinungsverschiedenheiten und gaben gleichzeitig den Ausgangspunkt zu Untersuchungen, welche einen vorläufigen, aber noch sehr unvollständigen Einblick in die Natur der Hydrosole gewährten.

So hat BERZELIUS das Hydrosol des Arsensulfids als Suspension angesehen auf Grund der Eigenschaft desselben, nach einigem Stehen abzusetzen.

Kolloidale Sulfide. H. SCHULZE, dem wir die erste gründliche Untersuchung über kolloidale Sulfide verdanken (1882), kam auf Grund seiner Beobachtungen über kolloidales Arsensulfid zu dem Resultate, daß diese Flüssigkeit keineswegs identisch sei mit gewöhnlichen Aufschlämmungen von Arsensulfid, daß ihr Verhalten und ihre Beschaffenheit vielmehr in vielen wesentlichen Punkten übereinstimme mit den von GRAHAM beschriebenen Hydrosolen von Eisenoxyd, Tonerde etc. und nahm daher keinen Anstoß, sie als Lösungen zu bezeichnen. Die auffällige Trübung seiner Flüssigkeit hielt SCHULZE für Fluoreszenz; denn suspendierte Teilchen von Arsensulfid hätten nach ihm unter dem Mikroskop sichtbar sein müssen, während seine Flüssigkeit unter dem Mikroskop vollkommen homogen erschien [1]). Um eine Erklärung dafür zu geben, daß Lösungen des als unlöslich bekannten As_2S_3 existieren, hat SCHULZE (ähnlich wie GRAHAM) allotrope Modifikationen angenommen.

Den Mitteilungen SCHULZEs über kolloidales Arsen- und Antimonsulfid folgten alsbald andere über kolloidale Sulfide insbesondere von SPRING [1883 [2])] und später von WINSSINGER. Durch die Publikation SPRINGs über kolloidales Kupfersulfid sah sich EBELL (1883) veranlaßt, auf die Analogie hinzuweisen, die zwischen kolloidalen Sulfiden und den feinsten, nicht mehr absetzenden Aufschlämmungen von Ultramarin besteht [3]). EBELL war in der glücklichen Lage, über eine Flüssigkeit zu verfügen, die als Zwischenstufe zwischen Hydrosolen und Suspensionen angesehen werden kann. Diese Flüssigkeit enthielt Teilchen, die unter dem Mikroskop noch

---

1) Es ist SCHULZE kein Vorwurf zu machen daraus, daß er zwischen diffuser Zerstreuung und Fluoreszenz nicht unterschied, denn die Methode zur Unterscheidung von diffuser Zerstreuung und Fluoreszenz war damals in den Kreisen der Chemiker so gut wie unbekannt.

2) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 1142—43; ferner SPRING und DE BOECK (Bull. de la Soc. chim. 1887, [2] Tome XLVIII, p. 165).

3) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 2429—2432.

sichtbar waren, die aber bei langem Stehen nicht oder nur teilweise absetzten. Die Flüssigkeit war in Schichten von ca. 2 cm Dicke durchsichtig und erschien im durchfallenden Licht klar. In Übereinstimmung mit vielen irreversiblen Hydrosolen stand die Eigenschaft, daß beim Eintrocknen auf dem Wasserbade ein glänzender Firnis hinterblieb, der sich in Wasser nicht wieder völlig in der ursprünglichen Art aufschlämmen ließ; für die Natur als Suspension sprach, abgesehen von der Größe der mikroskopisch sichtbaren Einzelteilchen, der Umstand, daß der durch Salze ausgefällte Niederschlag sich in reinem Wasser in der ursprünglichen Art zerteilen ließ. — Diese Flüssigkeit müßte noch ultramikroskopisch untersucht werden auf das Vorhandensein feinerer Teilchen. — Wenn man berücksichtigt, daß die erwähnten Flüssigkeiten durch Aufschlämmen des Rohprodukts bei der zweiten Phase der Ultramarinfabrikation gewonnen wurden, bei deren erster Phase Ton mit Alkalisulfat und Kohle lange Zeit geglüht wird, so wird man es nicht für unwahrscheinlich halten, daß auch hier ein teilweise koaguliertes Hydrosol vorliegt, und daß die mikroskopisch sichtbaren Teilchen schon Flocken sind, entstanden durch Zusammenballen von unvergleichlich viel feineren Teilchen unter Einwirkung der Salze, welche beim Auslaugen des Röstguts zunächst in Lösung gehen. Dafür spricht auch die Durchsichtigkeit der Aufschlämmungen, eine Erscheinung, die man bei aufgeschlämmten Hydrogelen häufig findet, und ihr langsames Sedimentieren.

Spring, der ursprünglich die Ansicht von Schulze, die kolloidalen Sulfide seien besondere, wasserlösliche Modifikationen, teilte, schloß sich später der Anschauung von Ebell und anderen Forschern an, daß es sich hier um weitgehende Zerteilung der Materie handle, aber er brachte in Erweiterung der Arbeit von Picton und Linder und seiner eigenen über das optisch leere Wasser den äußerst wichtigen Nachweis[1]), daß noch sämtliche andere Kolloidallösungen und auch die Lösungen vieler Kristalloide den gleichen Mangel an optischer Homogenität aufweisen, wie die irreversiblen Hydrolose, gegen die sich hauptsächlich der Verdacht, heterogen zu sein, gerichtet hatte.

Kolloidales Silber. Einige vortreffliche Experimentaluntersuchungen über wasserlösliche Modifikationen des Silbers rühren

1) W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 1899 (Cl. d. sc.), No. 4, p. 300—315.

von CAREY LEA her und haben seinerzeit allgemeines Aufsehen erregt. Es gelang LEA 1889, einen wasserlöslichen Körper herzustellen, der über 95 Proz. Silber enthielt. Es lag nahe, diese wasserlösliche Form als allotrope Modifikation des Metalls anzusehen. Dieser Vermutung hat LEA auch durch die von ihm gewählte Bezeichnung Ausdruck verliehen.

Noch vor LEA im Jahre 1887 haben O. LOEW[1]) und MUTHMANN[2]) kolloidales Silber hergestellt, und MUTHMANN hat den Nachweis geliefert, daß die von WÖHLER u. a. für Silberoxydulverbindungen gehaltenen Körper Gemenge von Silberoxydverbindungen mit metallischem Silber sind. Er hat ferner aus solchen Reduktionsprodukten das darin enthaltene, kolloidale Silber mit Ammoniak ausgezogen, die Zusammensetzung desselben festgestellt und seine Eigenschaften beschrieben.

MUTHMANN weist auch darauf hin, daß gewissen anderen amorphen Körpern wie dem Ferrihydroxyd und dem Molybdändioxydhydrat ähnliche Eigenschaften zukommen wie dem von ihm beschriebenen, fein zerteilten Silber, und er hält es nicht für ausgeschlossen, daß den von ihm beobachteten, verschiedenen Modifikationen des Silbers verschiedene molekulare Zustände entsprechen. Der Zusammenhang mit GRAHAM's Arbeiten scheint MUTHMANN entgangen zu sein, es findet sich in seiner Abhandlung kein Hinweis auf jene, wie denn auch die einzig richtige Bezeichnung für seine Flüssigkeiten „kolloidale Lösungen oder Hydrosole“ von MUTHMANN nicht gebraucht worden ist.

Im Jahre 1890 wies PRANGE darauf hin, daß man das allotrope Silber CA. LEAs als wasserlösliche, kolloidale Form dieses Metalls ansehen könne und gab eine Reihe von Beweisen für die kolloidale Natur seiner Lösungen. Seit PRANGEs Veröffentlichungen wird das LEAsche Silber mit gutem Grunde allgemein als kolloidales Silber bezeichnet.

Streitfragen über die Natur der irreversiblen Hydrosole. Gegen die Auffassung, das kolloidale Silber sei eine allotrope Modifikation dieses Metalls, wandten sich in einer ausführlichen Arbeit BARUS und SCHNEIDER[3]). Ohne gerade die Möglichkeit des Vorhandenseins einer allotropen Modifikation wider-

---

1) LOEW, Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 2707.
2) MUTHMANN, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1887, Bd. XX, p. 983.
3) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1891, Bd. VIII, p. 297.

legen zu können, wiesen die beiden Forscher auf die Analogie im Verhalten des kolloidalen Silbers mit demjenigen suspendierter Tonteilchen hin und brachten zahlreiche Belege dafür, daß das Silber im Zustande feiner Zerteilung vorhanden sei. BARUS und SCHNEIDER fassen die kolloidalen Lösungen als echte Suspensionen auf, bei denen sich die Sedimentation nach den Gesetzen des mechanischen Ausfallens berechnen läßt und zwar aus dem Teilchenradius, der Zähigkeit des Mediums, dem Dichteunterschied beider Körper und der Beschleunigung der Schwere.

Sie kamen zu folgendem Schlusse:

> „Im Zusammenhang aller Tatsachen glauben wir schließen zu dürfen, daß der Ansicht, das kolloidale Silber bestehe aus äußerst fein zerteilten Partikelchen normalen Silbers, welche infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels dauernd schwebend erhalten werden, keine der beobachteten Eigenschaften der kolloidalen Lösungen zuwiderspricht. Insofern nun zwingende Gründe zur Annahme eines allotropischen Moleküls kaum vorliegen, ist es einfacher, bei dem normalen Molekül stehen zu bleiben. Gleiches gilt für die kolloidalen Lösungen überhaupt [1]."

Aus einer wenig bekannten Kritik dieser Arbeit durch zwei englische Forscher, PICTON und LINDER (1892), welchen u. a. das Verdienst zukommt, gezeigt zu haben, daß man durch fortgesetzte Zerteilung der Sulfide von mechanischen Suspensionen zu kolloidalen Lösungen mit osmotischem Druck und Diffusionsvermögen gelangen kann, die denjenigen der niederen Kolloide schon nahestehen, sei hier nur eine Stelle angeführt [2], die bezug hat auf die Arbeit von BARUS und SCHNEIDER:

> „The evidence upon which most stress is laid in the above quoted paper (von BARUS & SCHNEIDER) seems to us to be decidedly inconclusive. It is also noteworthy that throughout this paper there is an assumption that if the colloidal solutions contain very finely divided particles, the solution is a fact of mere mechanical suspension and nothing more. This is evident, too, from their method of calculating the size of suspended particles. An assumption of this kind seems to us to be quite irreconcilable with fact."

---

1) In ähnlichem Sinne hat sich auch WERNICKE ausgesprochen. WIED. Ann. 1894, N. F., Bd. LII, p. 515.

2) PICTON und LINDER, Solutions and Pseudo-Solutions. Journ. of chem. Soc. 1892, p. 148.

Obgleich PICTON und LINDER mit BARUS und SCHNEIDER darin vollkommen übereinstimmen, daß es sich bei den kolloidalen Lösungen um äußerst weitgehende Zerteilungen der Materie handle, und in ihren schönen Experimentaluntersuchungen zahlreiche Belege dafür erbringen, so sind sie doch keineswegs mit der von den Autoren gegebenen Erklärung einverstanden. Sie wenden sich gegen die Auffassung der kolloidalen Lösungen als bloße Suspensionen (mere mechanical suspensions) und fassen die in den Hydrosolen enthaltenen Teilchen als große Molekularaggregate auf (PICTON und LINDER, p. 169).

LINDER und PICTON stellten vier Arten von kolloidalem Arsensulfid dar: As_2S_3 α, β, γ, δ, von denen α die größten Teilchen (noch mikroskopisch sichtbar), δ die kleinsten enthielt. As_2S_3 α, β und γ wurden beim Filtrieren durch Tonzellen von diesen zurückgehalten, δ nicht. Es findet hier keine Adsorption statt, denn wenn As_2S_3 von Tonzellen adsorbiert würde, so müßte auch δ von diesen zurückgehalten werden; die Teilchen der drei ersten Hydrosole sind vielmehr zu groß, um durch das Filter zu gehen.

Während die Hydrosole α und β nicht diffundierten, zeigten die Hydrosole γ und δ ein deutliches Diffusionsvermögen. Eine 4 prozentige Lösung von Arsensulfid hatte einen osmotischen Druck, welcher einer Wassersäule von 17 mm entsprach.

PICTON und LINDER sind der Überzeugung, daß die Teilchen, welche diffundieren und den osmotischen Druck erzeugen, identisch sind mit denjenigen, welche bei TYNDALLS Versuch ihre Anwesenheit durch Polarisation verraten. Dies ist wichtig mit Rücksicht auf die Einwände (s. dies. Kap. weiter unten), welche gegen die Anwendbarkeit der osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts erhoben werden können.

Wenn nämlich das Diffusionsvermögen zurückzuführen wäre auf die Anwesenheit von Kristalloiden, etwa durch teilweise kristalloide Löslichkeit des Arsensulfids, dann hätte dieselbe Ursache auch bei den gröberen Hydrosolen zur Geltung kommen müssen, die aber keine Spur von Diffusion und keinen osmotischen Druck aufwiesen.

Daß bei As_2S_3 δ die ganze Masse des Arsensulfids aus kleineren Teilchen besteht wie bei den übrigen, geht daraus hervor, daß es die Tonzelle durchdringt, während die drei anderen Hydrosole zurückgehalten werden.

Es ist bemerkenswert, daß LINDER und PICTON gleich in ihrer ersten Mitteilung gezeigt haben, daß alle kolloidalen Sulfide eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoff enthalten, der durch Säurezusatz teilweise ausgetrieben werden kann. LINDER und PICTON sehen diesen Schwefelwasserstoff als chemisch gebunden an und betrachten die kolloidalen Sulfide als komplexe chemische Verbindungen von Sulfid mit SH_2. So erteilen sie auf Grund ihrer Analysen dem Schwefelkupfer die Formel 9CuS, HS oder 22CuS, H_2S; dem Schwefelzink die Formel 7ZnS, H_2S oder 12ZnS, H_2S; dem Schwefelquecksilber 31HgS, H_2S und 62HgS, H_2S. Auch das kolloidale Arsensulfid, für welches oben abgekürzt die Formel As_2S_3 gebraucht wurde, enthält gebundenen Schwefelwasserstoff im Verhältnis 8 (oder 16) As_2S_3 : 1H_2S. Die Löslichkeit einiger Sulfide in Schwefelwasserstoffwasser wird auf die Bildung von komplexen Hydrosulfiden zurückgeführt.

Bekanntlich hat JORDIS neuerdings einen ganz ähnlichen Standpunkt bezüglich der kolloidalen Kieselsäure (und der Kolloide im allgemeinen) vertreten, indem er z. B. das Kieselsäurehydrosol nicht als kolloidale Lösung der Kieselsäure, sondern als Lösung einer chemischen Verbindung derselben ansieht[1]. Übrigens hat schon GRAHAM die Lösungen der kolloidalen Kieselsäure in sehr wenig Alkali als Silikate angesehen und ihnen die Bezeichnung Colli-Silikate oder Co-Silikate beigelegt.

Neue Hydrosole der Sulfidgruppe wurden in größerer Zahl hergestellt von WINSSINGER (beinahe alle kolloidalen Sulfidlösungen), von E. A. SCHNEIDER (kolloidales Goldsulfid und Zinnsulfid u. a.), kolloidale Oxyde von GRIMAUX, SPRING, BILTZ u. a.

Hydrosole der Metalle wurden hergestellt von FARADAY, LEA, O. LOEW, MUTHMANN, LOBRY DE BRUYN, ZSIGMONDY, LOTTERMOSER (Hg, Bi, Cu, Pt, Pd, Rh), von BREDIG nach einer ganz originellen Methode durch Zerstäubung des Metalles im elektrischen Lichtbogen unter Wasser (Pt, Au, Pd, Ag, Cd, etc.). Die zahlreichen Hydrosole der Metalle, welche BREDIG auf diesem Wege hergestellt hat, wandte er zu einer sehr wertvollen kontaktchemischen Untersuchung an, die geeignet war, neues Licht zu werfen auf eine Reihe von vorher unerklärten Erscheinungen, welche bei organischen Fermenten und Enzymen beobachtet worden waren. Die Analogie geht so weit, daß vielfach dieselben Stoffe, welche als heftige Blut-

1) JORDIS, loc. cit. Kap. III weiter oben und Kap. XX.

gifte bekannt sind und dessen katalytische Wirksamkeit herabsetzen, als heftige „Gifte" auch die katalytische Wirkung des kolloidalen Platins oder Goldes zu lähmen vermögen.

Als bemerkenswerte Methode zur Herstellung von hochprozentigen und reversiblen Hydrosolen ist noch die von PAAL[1]) zu nennen, dem es u. a. gelungen ist, alkalilösliches, kolloidales Gold mit mehr als 93 Proz. Au zu gewinnen.

Neuere Forscher wie GUTBIER, KÜSPERT, HENRICH, BILLITZER, BLAKE, DONAU u. A. haben dann in Anlehnung an bekannte Methoden noch die Zahl der Methoden zur Herstellung von Metallhydrosolen sehr vermehrt und unter anderem gezeigt, daß zahlreiche Reduktionsmittel dafür geeignet sind, wie denn auch jedes energische Reduktionsmittel, welches nicht selbst koagulierend auf das Hydrosol einwirkt, oder jedes, welches eine Schutzwirkung ausübt, geeignet ist, Hydrosole der Edelmetalle oder Analoga zum CASSIUSschen Purpur zu erzeugen, wenn man die wesentlichsten, jetzt bekannten Vorschriften einhält: eine genügende Verdünnung und hinreichende Reinheit der Reagentien, oder die Anwendung von Schutzkolloiden, welche die Vereinigung der Einzelteilchen hintanhalten.

Bemerkenswert ist die von DONAU entdeckte Darstellung von kolloidalem Golde durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine verdünnte Goldchloridlösung, bei welcher Schutzkolloide ausgeschlossen werden können[2]).

CASSIUSscher Purpur. Über den unter dem Namen CASSIUSscher Purpur bekannten, ammoniaklöslichen, tiefroten Niederschlag, welchen man beim Mischen von verdünnten Lösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür nach einiger Zeit enthält, existiert eine ganze Literatur. Da dieser Körper für die Erkenntnis vieler Kolloide Bedeutung gewonnen hat, so muß ich mit einigen Worten auf ihn zu sprechen kommen, wenn auch nur das Wichtigste hier erwähnt werden kann[3]).

---

1) PAAL, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 2236.

2) Die Übereinstimmung dieser Goldlösung mit den hier besprochenen (Kap. VII) ist eine weitgehende; die etwas größere Empfindlichkeit der DONAU'schen Goldlösung dürfte auf ihren größeren Gehalt an Wasserstoffionen zurückzuführen sein. DONAU, Wien. Akad. Ber., Bd. CXIV, Abt. IIa. 1905.

3) Ausführlicheres darüber findet man in meiner Abhandlung: Die chemische Natur des CASSIUSschen Purpurs. LIEBIGS Ann. 1898, Bd. CCCI, p. 362—387.

Schon zu BERZELIUS Zeiten existierten zwei verschiedene Anschauungen über die Natur dieses Körpers. BERZELIUS schreibt selbst darüber in seinem Lehrbuche der Chemie[1]):

„Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reduziert wird, so gibt das Gemenge zwar ein ziegelrotes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrote Earbe an, zum Beweis, daß das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat".

und weiter unten (p. 245):

„Daß der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daß er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt."

BERZELIUS sah auf Grund seiner Untersuchungen den Purpur als eine chemische Verbindung von Zinnoxyduloxyd mit purpurnem Goldoxyd an. Wie man sieht, hat BERZELIUS auf die Homogenität des Purpurs großes Gewicht gelegt, und gerade die klare, durchsichtige Farbe des Niederschlags und seine Löslichkeit in Ammoniak haben ihn bestimmt, den Purpur nicht als Gemenge von fein zerteiltem Gold- und Zinnsäure, dessen Farbe ihm bekannt war, anzusehen.

Es ist von großer Wichtigkeit, sich das vor Augen zu halten, denn ein großer Teil der anorganischen Chemie hat sich entwickelt zu einer Zeit, wo derartige Gesichtspunkte Geltung hatten, und eine beträchtliche Anzahl Körper sind als chemische Verbindungen beschrieben worden, die man heute als kolloidale Gemenge oder Kolloidverbindungen, oder als kolloidale Lösungen, oder als Absorptionsverbindungen ansehen würde.

Die Streitfrage nach der Natur des CASSIUSschen Purpurs beschäftigte später noch viele Forscher — ich nenne nur GAY LUSSAC, DEBRAY, GOLFIER BESSEYRE, MÜLLER —, ohne daß eine end-

1) 2. Aufl., übersetzt von BLÖDE und PALMSTEDT, 1823, Bd. II, p. 244.

gültige Entscheidung getroffen worden wäre, denn die Hauptstütze von BERZELIUS, die Ammoniaklöslichkeit des Purpurs, blieb dabei unberücksichtigt. Erst E. A. SCHNEIDER erklärte die Lösung des CASSIUSschen Purpurs richtig als ein Gemenge der Hydrosole von Gold- und Zinnsäure, und es gelang mir unabhängig davon den Beweis, daß der Purpur keine chemische Verbindung sei, durch Synthese desselben aus seinen Bestandteilen zu erbringen.

Durch einfaches Mischen der Hydrosole von Gold- und Zinnsäure konnte ich CASSIUSschen Purpur mit allen seinen wesentlichen Eigenschaften erhalten. Daß hierbei die Zinnsäure mit dem Golde nicht eine chemische Reaktion eingeht, folgt aus der Indifferenz des metallischen Goldes gegen kolloidale Zinnsäure und verwandte Körper, zweitens aber aus dem Umstande, daß durch die Gegenwart von Zinnsäure weder Absorptionsspektrum noch Intensität der Farbe des kolloidalen Goldes im mindesten verändert werden. Letzteres hätte aber eintreten müssen, wenn das Gold eine chemische Verbindung eingegangen wäre (wie bei der Behandlung mit Chlor, Cyankalium etc., wobei die rote Farbe in kurzer Zeit verschwindet). Dennoch hat das Gold sein Verhalten gegen Reagentien durch die Gegenwart von Zinnsäure weitgehend verändert; es erleidet durch Elektrolytzusätze keine Farbenänderung[1]), sondern fällt mit der Zinnsäure gemeinsam als purpurroter, ammoniaklöslicher gallertiger Niederschlag aus und verhält sich in dieser Hinsicht genau so, als ob es mit der Zinnsäure chemisch verbunden wäre.

Kolloidale Gemenge, die chemische Verbindungen vorgetäuscht haben. Die umfangreichen Versuche, welche zu dem eben erwähnten Resultate führten, wurden angestellt mit dem Bewußtsein, daß es sich hier um eine Entscheidung von allgemeiner Bedeutung handle. Wenn es nämlich gelang, einwandfrei nachzuweisen, daß der CASSIUSsche Purpur nicht als chemische Verbindung aufzufassen ist, wie der hervorragendste Chemiker seiner Zeit angenommen hatte, so mußte es für eine sehr große Zahl von Körpern, welche als chemische Verbindungen beschrieben worden waren, fraglich erscheinen, ob hier wirklich chemische Verbindungen vorlägen. Ich selbst hielt es zu Beginn meiner Untersuchung über den CASSIUSschen Purpur für wahrscheinlich, daß hier eine chemische Verbindung von saurem Charakter vorliege, die ihre Ammoniaklöslichkeit

1) Bekanntlich wird das reine, rote Goldhydrosol durch Elektrolytzusätze sofort unter Blaufärbung koaguliert und setzt dann metallisches Gold ab, verhält sich also ganz anders wie der CASSIUSsche Purpur (vgl. p. 12, 13, u. 65).

der Bildung eines löslichen Salzes verdanke, wurde aber zu dem Resultate geführt, daß es sich um eine innige Mischung von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure, oder um eine „Kolloidverbindung" von Gold- und Zinnsäure handelt, welche ihre Ammoniaklöslichkeit der peptisierenden Wirkung der Alkalien verdankt. Indem ich mich der Sprache der älteren Chemiker bediente, verlieh ich der Verallgemeinerung dieser Erkenntnis Ausdruck durch den Satz: Ein Gemenge von kolloidalen Körpern kann sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten, und die Eigenschaften [1]) des einen Körpers können in solchen Gemengen durch diejenigen des anderen verdeckt werden [2]).

Die Bezeichnung „kolloidales Gemenge" wählte ich damals, um mit besonderem Nachdruck hervorzuheben, daß es sich hier nicht um eine Verbindung im Sinne der Chemiker handle. Später gebrauchte ich im Anschluß an VAN BEMMELENs Bezeichnung „Absorptionsverbindung" den Ausdruck Kolloidverbindung [3]) für solche kolloidale Gemische, bei welchen beide Bestandteile Kolloide sind, um die innige Vereinigung der beiden kolloidalen Körper anzudeuten.

Es muß aber hier hervorgehoben werden, daß nicht nur Kolloidverbindungen oder kolloidale Gemenge, bei denen zwei Kolloide vereinigt sind, irrtümlich als chemische Verbindungen

---

1) Hier ist mit „Eigenschaften" hauptsächlich das Verhalten gegen Reagentien gemeint.

2) BREDIG hat mir (Anorganische Fermente, I. Aufl., p. 20) vorgeworfen, daß mein Satz auf einer unscharfen Definition des Begriffes chemische Verbindung beruhe. Hierzu möchte ich nur bemerken, daß ein seit langem bestehender Begriff sich durch eine neue Definition nicht ohne weiteres aus der Welt schaffen läßt. Ein Chemiker, dem man auf Grund einer Definition beweisen wollte, daß ein von hervorragenden Autoritäten als chemische Verbindung beschriebener Körper keine solche ist, wird eher die Richtigkeit der betreffenden Definition bezweifeln als annehmen, daß jene Autoritäten sich geirrt hätten, noch dazu, wenn der Beweis nicht auf experimenteller Grundlage geführt wird. Es ist aber ein althergebrachtes und im vorliegenden Falle von BERZELIUS angewandtes Unterscheidungsmerkmal zwischen einem Gemenge und einer chemischen Verbindung, daß die Bestandteile des ersteren sich durch Lösungsmittel leicht trennen lassen, die der letzteren dagegen nicht. Ich erinnere nur an das bekannte Beispiel von Eisen und Schwefel: aus dem Gemenge beider Körper läßt sich durch geeignete Lösungsmittel der Schwefel (oder das Eisen) entfernen, aus der Verbindung FeS dagegen nicht. — Daß jenes Merkmal bei Kolloiden zur Unterscheidung von Gemenge und chemischer Verbindung nicht herangezogen werden darf, wird durch den Inhalt meiner Arbeit bewiesen und durch obigen Satz indirekt zum Ausdruck gebracht.

3) ZSIGMONDY, Verh. d. Gesellsch. Deutscher Naturforscher u. Aerzte (Hamburg) 1902, p. 168—172.

beschrieben worden sind, sondern auch Mischungen oder Absorptionsverbindungen von Kristalloiden mit Kolloiden und sogar kolloidale Lösungen verschiedener Körper, insbesondere von Metallen in geschmolzenen Salzen.

So erwähnen KIRCHHOFF und BUNSEN[1]), sodann H. ROSE[2]) ein blaues Kaliumsubchlorid K_2Cl, das sich bei Berührung mit Wasser in KCl und KHO zerlegt unter Wasserstoffentwicklung. Die Wahrscheinlichkeit ist sehr groß, daß es sich hier nur um eine kolloidale Lösung von Kalium in Chlorkalium handelt umso mehr, als BRONN[3]) gezeigt hat, daß auch die roten und blauen Lösungen von Kalium, Natrium etc. in Ammoniak höchst wahrscheinlich als kolloidale Lösungen aufzufassen sind. Das gleiche gilt von Natriumsubchlorid Na_2Cl, welches H. ROSE beschrieben hat, und vom Rubidium- und Cäsiumsubchlorid (KIRCHHOFF u. BUNSEN). Diese Subchloride stören die Elektrolyse geschmolzener Salze, die Metalle lösen sich unter Färbung der Schmelze in derselben auf. Es ist bemerkenswert, daß BUNSEN und KIRCHHOFF (wie auch ROSE) durch das homogene Aussehen ihrer farbigen geschmolzenen Salze, „die weder mit bloßem Auge, noch unter dem Mikroskope die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen ließ“, zu der Annahme von chemischen Verbindungen geführt wurden.

Neuerdings hat R. LORENZ[4]) auf die Analogie dieser „Verbindungen“ mit den (ebenfalls bei der Elektrolyse geschmolzener Salze störenden) „Metallnebeln“ hingewiesen, und es kann als nahezu erwiesen gelten, daß es sich hier wie dort um kolloidale Lösungen der Metalle in geschmolzenen Salzen handelt.

Man kann nach dem Gesagten für eine Anzahl von Körpern, welche als chemische Individuen beschrieben worden sind, als wahrscheinlich annehmen, daß die betreffenden chemischen Verbindungen nicht existieren. Zum Teil ist der Nachweis dafür bei einzelnen Körpern von einigen Forschern — auch unabhängig von einander — bereits geführt worden.

Als Beispiele seien angeführt[5]):

1) KIRCHHOFF und BUNSEN, POGG. Ann., 1861, Bd. CXIII, p. 345.

2) H. ROSE, POGG. Ann., 1863, Bd. CXX, p. 1.

3) BRONN, DRUDES Ann. 1905, Bd. XVI, p. 166.

4) R. LORENZ. Eine ausführliche Zusammenstellung der Beobachtungen von R. LORENZ über die Metallnebel findet sich in dessen Monographie „Elektrolyse geschmolzener Salze“, Teil II. Halle a. S., W. KNAPP (s. daselbst p. 57).

5) Die Literaturangaben finden sich teils in meiner zitierten Abhandlung teils in LOTTERMOSER: Über anorganische Kolloide. Stuttgart.

1) Alle Körper, bei denen der eine Bestandteil ein Metall, der andere ein kolloidales Oxyd, ein kolloidales Salz oder sonst ein Schutzkolloid ist:

CASSIUSscher Purpur als kolloidales Gemisch von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure.

Das purpurne Goldoxyd und dessen angebliche Verbindungen (BERZELIUS, BUCHNER) als kolloidales Gold mit Verunreinigungen.

Die Lösungen des schwefligsauren Goldoxyduls (beobachtet von KRÜSS und CLEMENS WINKLER) als kolloidales Gold durch SO_2 reduziert (ZSIGMONDY).

Silberpurpur, als Gemisch von kolloidalem Silber und kolloidaler Zinnsäure, synthetisch hergestellt von LOTTERMOSER.

Silberoxydul und dessen Salze, die von WÖHLER, v. d. PFORDTEN u. A. beschrieben worden sind; aufgeklärt von MUTHMANN als Mischungen, die ihre Farbe dem kolloidalen Silber verdanken.

In diese Gruppe von Kolloidverbindungen gehören noch die vielen Analoga zum CASSIUSschen Purpur, welche wegen ihres hohen Metallgehalts als kolloidale Metalle beschrieben worden sind z. B.:

Das kolloidale Silber von CA. LEA, das kolloidale Gold, Silber, Platin, Palladium etc. von PAAL; das kolloidale Quecksilber von LOTTERMOSER u. A. m.

2) Viele Körper, die aus zwei kolloidalen Oxyden zusammengesetzt sind und zuweilen als Oxyduloxyde oder als chemische Verbindungen eines sauren Oxyds mit einem basischen angesehen worden sind.

So hat BERZELIUS das Zinnsesquioxyd beschrieben und dessen Ammoniaklöslichkeit als beweisend für die Existenz dieser Verbindung angesehen [1]). Dieser Körper kann aber als CASSIUSscher Purpur angesehen werden, in dem Gold durch Zinnoxydul ersetzt ist [2]).

Ebenso gibt es eine ganze Reihe von Zinnsäuren — Zwischenstufen zwischen Ortho- und Metazinnsäure — jede mit ihren besonderen Reaktionen, die als kolloidale Gemenge oder Kolloidverbindungen der beiden äußersten Glieder dieser Reihe angesehen werden können [3]). Es hieße aber die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen ins unendliche vermehren, wenn man jeden

1) Zinnoxydul löst sich nicht in Ammoniak.

2) ZSIGMONDY, LIEBIGS Annalen 1898, Bd. CCCI, p. 386.

3) ZSIGMONDY, Ibid. p. 372.

derartigen Körper als besonderes Hydrat oder als besondere allotrope Modifikation der Zinnsäure beschreiben wollte, und dennoch wird heute noch ähnliches bei anderen kolloidalen Niederschlägen vielfach gemacht.

Das eigentümliche Verhalten des Zinns gegen eisennitrathaltige Salpetersäure, von LEPÉZ und STORCH beschrieben, kann unter Annahme des Vorhandenseins eines kolloidalen Gemenges von Eisenoxyd und Zinnsäure in Lösung erklärt werden.

Durch Mischen der Lösungen von positiven und negativen Hydrosolen können, wie PICTON und LINDER sowie LOTTERMOSER gezeigt haben, Niederschläge erhalten werden, die, wenn einer der Bestandteile ein saures, der andere ein basisches Oxyd enthält, leicht für salzartige, chemische Verbindungen beider gehalten werden könnten und wohl auch vielfach dafür gehalten worden sind.

Es haben hier insbesondere die Arbeiten von W. BILTZ[1]) aufklärend gewirkt, der die Allgemeinheit dieser Reaktionen bewiesen hat. Wie BILTZ sehr richtig bemerkt, ist die Annahme einer salzartigen Bindung ausgeschlossen, wenn der negative Bestandteil metallisches Gold ist, welches genau ebenso wie die anderen negativ geladenen Kolloide, mit positiven gemischt, Niederschläge gibt.

Die wichtigsten Resultate von BILTZ sind die folgenden: Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen sich auch ohne Elektrolytzusätze gegenseitig aus; gleichartig geladene fällen sich nicht aus; (letzteres mit einigen Ausnahmen bei negativ geladenen kolloidalen Lösungen z. B. von Selen und Gold, in welchen Fällen BILTZ das Eintreten chemischer Reaktionen annimmt).

Ferner fand BILTZ, daß bei der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken ist. Bei Überschreitung der günstigsten Fällungsbedingungen nach beiden Seiten hin, findet überhaupt keine Ausfällung statt. (Schutzwirkung.)

3. Hierher gehören auch die organischen Verbindungen von Oxyden mit Eiweißkörpern und dergl. So hat PAAL[2]) gezeigt, daß die alkalischen Lösungen der Schwermetallsalze von Proteïnstoffen nicht, wie man annahm, das Schwermetall in sogenannter organischer Bindung enthalten, sondern als kolloidale Oxyde, welche

1) W. BILTZ, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 1111.

2) PAAL, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 2205.

durch die schützende Wirkung der Eiweißsubstanz oder der Abbauprodukte in Lösung gehalten werden.

Alle diese Erwägungen und Tatsachen geben eine gute Ergänzung zu der Lehre von den Absorptionsverbindungen, welche von van BEMMELEN [1]) in jahrelanger, gründlicher Arbeit ausgebildet worden ist, und deren hierhergehörige Resultate wir in zwei Sätzen andeuten wollen:

Die Mehrzahl der Hydrogele enthält ihr Wasser nicht chemisch gebunden sondern absorbiert (oder „adsorbiert"); Hydrogele von Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure und Zinnsäure, etc. sind nicht Hydroxyde dieser Elemente, sondern sie sind „Absorptionsverbindungen" von Oxyd und Wasser in wechselnden Verhältnissen.

Die Hydrogele vermögen in Wasser gelöste Säuren, Alkalien, Salze, etc. zuweilen in solcher Menge durch Absorption aufzunehmen und festzuhalten, daß die entstandenen Produkte sogar chemische Verbindungen vorzutäuschen vermögen.

Im Anschluß an die Untersuchungen von VAN BEMMELEN haben BILTZ und BEHRE neuerdings gezeigt [2]), daß die Verbindung von arseniger Säure mit Eisenoxyd, welche BUNSEN für ein basisches Ferriarsenit $4Fe_2O_3$, As_2O_3, $5H_2O$ hielt, tatsächlich eine Absorptionsverbindung [3]) im Sinne VAN BEMMELENs ist.

W. BILTZ hat an dieses Ergebnis auch einige interessante Betrachtungen über die Wirkung von Toxin und Antitoxin angeknüpft und gezeigt, daß man auch diese Reaktionen als Absorptionserscheinungen auffassen kann.

Auch W. PAULI macht — anknüpfend an die grundlegenden Arbeiten EHRLICHS — darauf aufmerksam [4]), daß die Reaktionen

---

1) VAN BEMMELEN, Landw. Vers.-Stat. 1888, Bd. XXXV, p. 69—136.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1888, T. VII, p. 37—118.
Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1894, Bd. V, p. 466.
Ibid. 1896, Bd. XIII, p. 283.
Ibid. 1898, Bd. XVIII, p. 14 und 98.
Ibid. 1899, Bd. XX, p. 185.
Ibid. 1900, Bd. XXIII, p. 111 und 321.
Ibid. 1903, Bd. XXXVI, p. 380.
Ibid. 1904, Bd. XLII, p. 265.

2) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 3138. Mitteilung von W. BILTZ.

3) Von BILTZ und anderen Forschern wird meist das Wort Adsorption gebraucht; um V. BEMMELEN zu ehren, der sich ein besonderes Verdienst um dieses Gebiet erworben hat, benütze ich den von ihm gewählten Ausdruck „Absorption".

4) WOLFGANG PAULI, Wandlungen in der Pathologie durch die Fortschritte der allgemeinen Chemie. Festvortrag. Wien 1905, M. PERLES.

zwischen Toxin und Antitoxin auf die gegenseitige Beeinflussung verschiedenartiger Kolloide zurückgeführt werden können, und daß der Kolloidalchemie hier ein großes Arbeitsfeld eröffnet wird.

Die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen, bei welchen die Kolloide eine Rolle spielen, ist nach obigen Ausführungen eine sehr große. Man kann hier unterscheiden zwischen:

1. Kolloidalen Lösungen von Metallen in Kristalloiden (z. B. „Natriumsubchlorid"; „Silberoxydulsalze"; „schwefligsaures Goldoxydul" etc.);

2. Absorptionsverbindungen, wie die Hydrogele selbst, oder solche, bei welchen ein Kristalloid von einem Hydrogel aufgenommen wird, die insbesondere von VAN BEMMELEN eingehend studiert worden sind;

3. Kolloidverbindungen, bei welchen zwei Kolloide zu einem neuen, durch Lösungsmittel, ohne Aufhebung des Kolloidcharakters, nicht mehr trennbaren Gemisch vereinigt sind.

Nebenher kann hier nur erwähnt werden, daß zahlreiche, wenn auch keineswegs alle Erscheinungen in der Färberei auf derartige Reaktionen zwischen Kolloiden untereinander oder Kolloiden und Kristalloiden zurückzuführen sind[1]. Die Farblacke sind teils zu den Kolloidverbindungen, teils zu den Absorptionsverbindungen zu zählen; nur selten dürften wirkliche chemische Verbindungen oder etwa feste Lösungen vorliegen.

Kolloidales Gold. Im Jahre 1857 beschrieb M. FARADAY[2] verschieden gefärbte Flüssigkeiten, welche er durch Reduktion von Goldchloridlösungen mit Phosphor erhalten hatte, und die wir heute als kolloidale Lösungen oder Hydrosole des Goldes bezeichnen würden, eine Bezeichnung, die FARADAY nicht gebrauchen konnte, weil damals der Begriff „kolloidale Lösung" noch nicht existierte.

Seine Methode war noch sehr unvollkommen und führte ihn zu Flüssigkeiten, die bald rot, bald blau oder violett erschienen; zu Flüssigkeiten, die meist ihren Goldgehalt absetzten, manchmal aber zu sehr beständigen Hydrosolen. Alle diese Flüssigkeiten erlitten beim Aufkochen eine bemerkenswerte Veränderung: sie färbten sich tiefer, die roten wurden violett, die violetten blau; ihre Trübung nahm zu, ihre Beständigkeit dagegen ab; alle aber

1) Vergl. z. B. KRAFFT, Ber. 1899, Bd. XXXII, p. 1008; ZACHARIAS, Zeitschrift f. physikal. Chemie 1902, Bd. XXXIX, p. 468; BILTZ, Göttinger Nachr. 1904, Heft 1.

2) FARADAY, Phil. Trans. 1857, p. 154.

gaben einige Zeit nach dem Aufkochen einen Bodensatz. Diesem Bodensatz wandte FARADAY seine besondere Aufmerksamkeit zu; er erwies sich in vielen Fällen, gleichgültig, ob er aus aufgekochten Flüssigkeiten gewonnen war oder nicht, und ob er blaue, violette oder rote Färbung zeigte, als metallisches Gold, trotz seines dem Edelmetalle sehr unähnlichen Aussehens. Diese Untersuchungen führten FARADAY zur Überzeugung, daß die Flüssigkeiten ihre Farbe dem in ihnen enthaltenen, feinst zerteilten Golde verdankten; er wies weiterhin durch einen direkten Versuch (Vereinigung von Sonnenstrahlen mittelst einer Sammellinse) das Vorhandensein einer diffusen Zerstreuung nach, die oft genug eine reine Goldfarbe zeigte.

Eine besondere Stütze für die Richtigkeit seiner Anschauungen gab FARADAY durch den unabhäng von obigen Versuchen geführten Nachweis, daß reines, metallisches Gold — welches er durch elektrische Zerstäubung eines Golddrahtes in Wasserstoff etc. als dünnen Überzug auf Quarz und Glas erhielt — in der Durchsicht dieselben Farben besitzt wie die erwähnten, goldhaltigen Flüssigkeiten.

Die inhaltsreiche Arbeit FARADAYs scheint in Kreisen derjenigen Chemiker, die sich dafür zunächst hätten interessieren sollen, bis 1898 vollkommen unbekannt geblieben zu sein. Ich habe keine einzige Abhandlung über Goldrubinglas oder über den CASSIUSschen Purpur gelesen, in welcher FARADAY zitiert worden wäre[1]). Als Beispiel möge hier nur ein Ausspruch von E. A. SCHNEIDER[2]) angeführt werden aus seiner Abhandlung über den CASSIUSschen Purpur:

„Für sich allein ist das Hydrosol des Goldes wahrscheinlich nicht länger als einige Minuten beständig. Bis jetzt sind alle Versuche, es entweder direkt oder aus Purpurlösung darzustellen, gescheitert. Namentlich hoffte man durch Behandlung der Purpurlösung mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgender Dialyse die Zinnsäure vom Golde zu trennen. Dies gelingt auch in der Tat, aber man findet das Gold in koaguliertem Zustande im Dialysator vor, nachdem die Säure nebst der entsprechenden Zinnverbindung diffundiert ist. Die Gegenwart des Zinnhydrosols ist mithin für die Existenz des Goldhydrosols unbedingt nötig."

---

1) Ebensowenig wird er von denjenigen Forschern, welche sich mit der Natur des „Silberoxyduls" und verwandter Körper befaßten, erwähnt.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, Bd. V, p. 82.

Dies ist geschrieben worden von E. A. SCHNEIDER, der nicht nur das kolloidale Silber in besonders reiner Form herzustellen lehrte, sondern auch große Geschicklichkeit in der Herstellung anderer kolloidaler Lösungen besaß. Wir verdanken ihm u. a. die Hydrosole einiger Sulfide der Edelmetalle, Organosole des Silbers, des Goldsulfids, kolloidales Eisenphosphat u. a. m.

Man ersieht daraus, daß es keineswegs leicht war, solange die wesentlichsten Bedingungen nicht bekannt waren, das Hydrosol des Goldes frei von Zinnsäure herzustellen, und ich mußte, da mir die Arbeiten FARADAYS unbekannt waren, und ich selbst mit Reduktionsmitteln arbeitete, die weniger energisch reduzierten, wie der von FARADAY verwandte Phosphor, alle Schwierigkeiten überwinden, die zur Herstellung einer haltbaren, genügend reinen und homogenen, roten kolloidalen Goldlösung erforderlich waren.

Eine Goldlösung von solcher Beschaffenheit war unbedingt erforderlich, um die Frage über die chemische Natur des CASSIUSschen Purpurs endgültig entscheiden zu können.

Erst eine eingehende Literaturdurchsicht, die ich nach Vollendung meiner diesbezüglichen Experimentaluntersuchung und vor Publikation [1]) derselben vornahm, führte mich auf FARADAYS Arbeit, die ich aus der Vergessenheit, in die sie geraten war, hervorholte.

Meine kolloidalen Goldlösungen wiesen nun die erforderlichen Eigenschaften auf, welche der Chemiker an die Homogenität und Beständigkeit einer Lösung (im herkömmlichen Sinne des Wortes [s. Einleitung]) zu stellen gewohnt ist. Die Versuche, die zu ihrer Herstellung führten, lehrten mich auch den Einfluß kennen, welchen gewisse Verunreinigungen des Wassers auf die Beschaffenheit des Goldhydrosols ausüben.

Während gewisse Kolloide die Bildung des roten Goldhydrosols außerordentlich begünstigen, machen es andere, wenn sie auch nur spurenweise vorhanden sind, geradezu unmöglich, eine brauchbare, kolloidale Goldlösung zu gewinnen. Zu den ersteren gehört z. B. die kolloidale Zinnsäure; ihrer Gegenwart ist es zu danken, daß das Gold bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mit Zinnchlorür nicht als brauner oder schwarzer Niederschlag herausfällt, sondern einen roten Niederschlag, den CASSIUSschen Purpur, gibt. Ein anderes, das kolloidale Gold bei seiner Entstehung schützendes Kolloid ist von FARADAY entdeckt und mit

---

1) LIEBIGS Annalen 1898, Bd. CCCI, p. 29.

„Gallerte“ (jelly) bezeichnet worden. LOBRY DE BRUYN hat 1898 die Gelatinegallerte als Schutzkolloid charakterisiert. PAAL hat dann 1900 gezeigt, daß die Lysalbinsäure und Protalbinsäure ebenfalls derartige, schützende Eigenschaften besitzen.

Für meine Zwecke war aber die Abwesenheit fremder Kolloide erforderlich; erst wenn ich ein von nachweisbaren Mengen fremder Kolloide freies Hydrosol des Goldes in Händen hatte, konnte ich die Synthese des CASSIUSschen Purpurs ausführen und zeigen, wie die Reaktionen der kolloidalen Goldlösung durch die Gegenwart anderer Kolloide beeinflußt werden kann.

Durch den Ausschluß schützender Kolloide wurde aber die Empfindlichkeit des Reaktionsgemisches derartig erhöht, daß ich auch für die Abwesenheit der in den meisten Sorten destillierten Wassers vorhandenen und das Hydrosol im Moment der Entstehung zerstörenden Kolloide sorgen mußte. (Vergl. auch Kap. VII.) Dies geschah durch nochmalige Destillation unter Anwendung eines Silberkühlers zur Kondensation des Wassers, oder auch durch mehrfaches Ausfrieren des destillierten Wassers.

Die bei genauer Befolgung meiner Vorschrift gewonnene kolloidale Goldlösung ist hochrot und sehr beständig; sie hält im Gegensatz zu FARADAYs Flüssigkeiten Erhitzung bis zur Siedetemperatur und Aufkochen aus, ohne sich dabei zu verändern, und hält sich nahezu ganz unverändert monate-, oft auch jahrelang. Bei Zusatz der meisten Elektrolyte [2]) zeigt sie einen lebhaften Farbenumschlag in blau und setzt dann das Gold als äußerst feines Pulver ab. Die Gegenwart fremder Kolloide bestimmter Art verhindert sowohl Farbenumschlag wie Ausfällung des Goldes. Es genügen dazu oft ganz minimale Zusätze, z. B. 0,0001 Proz. Gelatine, welche die Viskosität der Flüssigkeit keineswegs in irgend merklicher Weise erhöhen. Damit war eine naheliegende Vermutung, die man aus einigen Beobachtungen FARADAYs [3]) oder LOBRY DE BRUYNs hätte folgern können, daß das zugesetzte Kolloid durch Erhöhung der Zähigkeit des Mediums wirke und

1) Rec. des Trav. Chim. d. Pays-Bas 1900, T. XIX, p. 236.

2) Eine Ausnahme hiervon machen Ammoniak, Cyankalium und Ferrocyankalium.

3) FARADAY hatte Goldchlorid mit Gallerte (jelly) eintrocknen lassen und gefunden, daß die durch metallisches Gold rot gefärbte Gallerte mit Salz keinen Farbenumschlag zeigt, im Gegensatz zu den ohne Gallerte hergestellten „ruby fluids“. FARADAY hat aber nicht mitgeteilt, aus welchem Kolloid die Gallerte hergestellt worden war. Auch war ihm entgangen, daß dieselbe Wirkung, welche die steife Gallerte ausübt, von minimalen Spuren einer Leimsubstanz ausgeübt werden kann.

das Sedimentieren des Goldes verhindere, widerlegt; denn nicht das Sedimentieren, sondern das Koagulieren des Goldes wird verhindert. Es handelt sich hier um eine gegenseitige Beeinflussung des metallischen Goldes und des Schutzkolloids, auf die später zurückgekommen werden soll[1]).

Schutzwirkung vieler Kolloide und die Goldzahl. Es ist mir durch weitere Verfolgung dieser Reaktionen gelungen, auf eine bis dahin so gut wie unbekannte allgemeine Eigenschaft vieler Kolloide, das Koagulieren typischer, irreversibler Hydrosole zu verhindern, aufmerksam zu machen, und ein relatives Maß für die Schutzwirkung der Kolloide auf die hochrote kolloidale Goldlösung durch Ermittlung der Goldzahl zu gewinnen[2]).

Es muß aber hier eingefügt werden, daß A. LOTTERMOSER und E. VON MEYER schon früher gefunden hatten, daß Hühnereiweiß und Blutserum die Fällung des kolloidalen Silbers durch Kochsalz ganz oder teilweise zu verhindern vermögen[3]), und daß LOTTERMOSER diese Reaktion weiter verfolgt hat[4]).

Als „Goldzahl" wurde diejenige Anzahl Milligramm Kolloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbenumschlag

1) Tatsachen auf diesem Gebiet sind schon lange bekannt (z. B. die Löslichkeit von Albuminaten der Schwermetalle in Alkali; die Eigenschaft der Gelatine, Fällungen von Sulfiden der Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff zu verhindern), aber man hat derartige Schutzwirkungen meist entweder als chemische Reaktionen gedeutet oder angenommen, daß die Viskosität der betreffenden Kolloide einen gebildeten Niederschlag in Suspension halte. — Darauf, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft der Kolloide handle, für die ein quantitativer Ausdruck gefunden werden kann, habe ich in der zitierten Arbeit meines Wissens zuerst aufmerksam gemacht.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, Bd. XL, p. 697. Nicht jede kolloidale Goldlösung ist für diesen Zweck geeignet. Die durch Reduktion von Goldchlorid mit Phosphor erhaltene ist es nicht aus Gründen, die ich erst später werde mitteilen können. Sie giebt vielfach andere Goldzahlen.

3) Journal f. prakt. Chemie 1897, N. F., Bd. LVI, p. 242. Die Verfasser schreiben darüber: „Worauf diese Tatsache beruht, vermögen wir noch nicht anzugeben; die Bildung eines Silberalbuminats erscheint ausgeschlossen." In einem mit W. O. unterzeichneten Referate dieser Arbeit in der Zeitschr. f. physikal. Chemie 1898, Bd. XXVI, p. 368 steht darüber folgendes: „Es ist medizinisch die Tatsache ermittelt worden, daß kolloidales Silber in Salbenform u. a. vom Organismus aufgenommen wird, während die in den Säften vorhandenen Salze die Lösungen des kolloidalen Silbers fällen. Die Verf. stellen zunächst fest" etc. und in der dazugehörigen Anmerkung sagt W. O. folgendes: „Es handelt sich hier vermutlich um Bildung komplexer Silberverbindungen nach Art der Silberverbindungen der Imide; solchen Stoffen gegenüber verhält sich das Silber wie ein unedles Metall und löst sich eventuell unter Mitwirkung freien Sauerstoffs leicht auf".

4) Journal f. prakt. Chemie 1905. N. F., Bd. LXXI, p. 296.

von 10 ccm hochroter, kolloidaler Goldlösung in Violett bei Zusatz von 1 ccm 10%iger Kochsalzlösung zu verhindern[1]).

Es zeigten sich dabei enorme Unterschiede zwischen den einzelnen Kolloiden, wie man aus beistehender Tabelle entnehmen kann.

Tabelle 1.
Goldzahlen einiger Handelskolloide (nach ZSIGMONDY).

Kolloid	Goldzahl	Bemerkungen
Gelatine	0,005—0,01	
Russischer Leim	0,005—0,01	
Kölner Leim	0,005—0,01	
Knochenleim	0,005—0,01	
Hausenblase	0,01—0,02	
Kaseïn	0,01 [2])	Wässerige Lösung durch einige Tropfen NH_3 vermittelt.
Albumin aus Eiern	0,15—0,25 0,1—0,2	Zwei verschiedene Handelssorten.
Gummi arabicum Ia	0,15—0,25	
,, ,, IIa	0,1	
,, ,, IIIa	0,5—4	
Carrageen	0,5—1	
Tragant	ca. 2	
Dextrin	6—12 10—20	Zwei Handelssorten.
Weizenstärke	ca. 4—6 [2])	
Kartoffelstärke	,, 25 [2])	
Stearinsaures Natrium	10	bei ungefähr 60° C.
,, ,,	0,01	bei Siedehitze.
Oleïnsaures Natrium	0,4—1	
Alte Zinnsäurelösung	∞	
Harnstoff	∞ kleiner als 500	bei gewöhnlicher Temperatur. bei Siedehitze.
Rohrzucker	∞	
Gummi arabicum, ausgesucht in Stücken	0,4—0,6	

In der genannten Abhandlung sind die Bedingungen angegeben, welche eingehalten werden müssen, um nach der erwähnten Methode übereinstimmende Goldzahlen für ein bestimmtes Schutzkolloid zu erhalten. Es wird darin ausgeführt, welchen Einfluß die Verdünnung, die Temperatur und die Versuchsdauer auf die Werte der Goldzahl ausüben. Es wird ferner gezeigt, daß alle

1) Die Schutzwirkung würde besser durch reziproke Goldzahlen zum Ausdruck gebracht werden. Dann hätte Carrageen die Schutzwirkung 1—2, Gelatine 100—200 und Rohrzucker die Schutzwirkung 0.

2) Bloß einmal bestimmt ohne Kontrole.

Lösungen von Schutzkolloiden mit der Zeit eine Veränderung erleiden, derart, daß ihre Wirksamkeit zurückgeht, bei einigen sogar bis zum Verschwinden des Goldschutzes.

Von FR. N. SCHULZ und mir wurden dann die Goldzahlen einiger nach den Regeln der physiologischen Chemiker durch fraktioniertes Fällen gewonnener Bestandteile des Hühnereiweiß festgestellt [1]. Es zeigte sich, daß die Goldzahl sehr geeignet ist, die Globuline, Albumine etc. näher zu charakterisieren und auf das Vorhandensein gewisser Verunreinigungen zu prüfen. Die bedeutenden Unterschiede in den Werten der Goldzahlen von kristallisiertem und amorphem Albumin etc. erkennt man aus nachstehender Tabelle [2].

Sehr bemerkenswert war das Verhalten eines Körpers, den wir gewöhnlich in der zweiten Albuminfraktion in reichlicher Menge erhielten und „verunreinigenden Körper" nannten, der für sich allein (ohne Anwesenheit von Salzen) die kolloidale Goldlösung blau färbte und es unmöglich machte, die Goldzahl des kristallisierten Albumins zu bestimmen, solange er als Verunreinigung in demselben enthalten war.

In einer vorzüglichen Arbeit von ZUNZ [3] sind dann die Goldzahlen der primären Albumosen (Produkte der Pepsinverdauung von Eiweiß, welche neben sekundären Albumosen und Peptonen z. B. in WITTEs Pepton vorhanden sind) festgestellt worden. ZUNZ hat die Goldzahlen der Protalbumose und Heteralbumose sehr genau bestimmt und die sehr bemerkenswerte Entdeckung gemacht, daß die Synalbumose, ganz ähnlich wie der oben erwähnte „verunreinigende Körper", die kolloidalen Goldlösungen an sich blau färbt.

Von W. BILTZ [4] wurden die Goldzahlen einiger anorganischer Kolloide und von BILTZ, MUCH und SIEBERT die Goldzahlen einiger Sera und Antitoxine [5] bestimmt. Die Verfasser benützen die Goldzahl, um die Abnahme an Eiweißgehalt beim Schütteln mit Eisenoxyd annähernd festzustellen. Es ergab sich, daß salzhaltige Eiweißlösungen weniger Eiweiß an Eisenoxydgel abgeben als dialysierte. Der physiologische Salzgehalt schützt demnach

1) HOFMEISTERs Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1902, Bd. III, p. 138 bis 160.

2) Zusatz von NaOH zu Eiweißsorten mit geringem Goldschutz erhöht deren Schutzwirkung sehr bedeutend.

3) Archives internat. de Physiologie 1904, Vol. I, p. 427.

4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 4437.

5) Experimentelle Beiträge zu einer Absorptionstheorie der Toxinneutralisierung. BEHRINGs Beiträge zur experimentellen Therapie 1904, Heft 10.

Tabelle 2.

Goldzahlen einiger Eiweißfraktionen und Albumosen.

Kolloid	Goldzahl	Autoren	Bemerkungen
Globulin	0,02—0,05	SCHULZ u. ZSIGMONDY	Aus Hühnereiklar durch fraktionierte Fällung erhalten.
Ovomukoid . . .	0,04—0,08	Dieselben	
Kristall. Albumin .	2—8	Dieselben	
Amorphes Albumin .	0,03—0,06	Dieselben	
Frisches Eiklar . .	0,08—0,15	Dieselben	
Albumin von Merck .	0,1—0,3	Dieselben	
Heteroalbumose . .	0,01—0,075	E. ZUNZ	Primäre Albumosen aus WITTES Pepton (nach PICKS Methode isoliert).
Protalbumose . . .	1,60—3,36	Derselbe	
Synalbumose[1] . .		Derselbe	
WITTES Pepton[2] .		Derselbe	

Eiweiß bis zu einem gewissen Grade gegen Absorption durch Hydrogele.

Die Verfasser fanden ferner, daß die Goldzahlen von Nährbouillon und Giftlösungen sich nicht näher bestimmen lassen, weil dieselben mit kolloidalen Goldlösungen, auch ohne Zusatz von Elektrolyten, sofort Blaufärbung erzeugen, ein Verhalten, welches mit dem der Synalbumose und mit dem Verhalten von WITTES Pepton übereinstimmt (siehe weiter oben). Es wurde von BILTZ, MUCH und SIEBERT hervorgehoben, daß diese Reaktion charakteristisch für Peptone[3] zu sein scheint. Wachstum von Bakterien verändert die Nährbouillon, und sie erhält wieder die Eigenschaft eines Schutzkolloids.

Wie schon weiter oben erwähnt, hat W. BILTZ beobachtet, daß entgegengesetzt geladene Kolloide sich gegenseitig ausfällen, wenn sie in bestimmten Mengen gemischt werden; verwendet man einen Überschuß des einen oder anderen Kolloids, so wirkt dieser Über-

1) Die Synalbumose wirkt nicht schützend sondern blau färbend auf das kolloidale Gold. 0,64—2,24 mg Synalbumose genügen nach ZUNZ, um 10 ccm Goldlösung violett zu färben bei Abwesenheit von Salzen. Diese Reaktion der Synalbumose wird verhindert durch die Gegenwart von Protalbumose, Kasein, Albumin, nicht aber durch Heteroalbumose, trotz ihrer hohen Schutzwirkung.

2) Verhält sich ähnlich wie Synalbumose, nur wirkt es noch stärker koagulierend auf kolloidales Gold. 0,24—0,64 mg Pepton WITTE üben dieselbe Wirkung aus, wie 0,64—2,24 mg Synalbumose. (ZUNZ.)

3) Unter „Peptone“ werden hier wohl nur die Handelsgemische gemeint sein, nicht aber die Peptone der physiologischen Chemiker.

schuß als Schutzkolloid. Ähnliches haben BECHHOLD[1]), NEISSER und FRIEDEMANN[2]) bezüglich der Ausfällung von Mastix durch positive Hydrosole, Farbstofflösungen u. dgl. festgestellt. Auch bei der gegenseitigen Fällung von sauren und basischen Farbstoffen treten Schutzwirkungen ein, wenn man einen Überschuß des einen oder anderen Farbstoffes über die zur Fällung nötige Menge verwendet.

Durch diese Tatsachen gewinnen einige Beobachtungen, die ich schon vor mehreren Jahre machte, aber noch nicht näher studieren konnte, an Interesse. Ich fand, daß kolloidales Gold und basische Farbstoffe wie Fuchsin (oder Methylviolett, Methylenblau etc.) sich gegenseitig zuweilen quantitiv ausfällen, daß manchmal aber die Reaktion zwischen beiden Körpern ausbleibt oder sehr unvollständig verläuft. Ich dachte damals an eine Schutzwirkung durch Verunreinigungen, es ist aber ganz gut möglich, daß bei den ungünstig verlaufenen Versuchen das von BILTZ und den anderen Forschern näher charakterisierte Optimum der Fällungswirkung überschritten war. Aus den Niederschlägen läßt sich der Farbstoff durch Alkohol wieder ausziehen (nicht aber durch Wasser). Es hinterbleibt auf dem Filter ein Pulver von Goldfarbe, das nicht näher untersucht worden ist.

Andere Forscher haben dann gezeigt, daß die Schutzwirkung einzelner Kolloide bis zu einem gewissen Grade auch auf gröbere Zerteilungen sich erstreckt[3]). ARTHUR MÜLLER hat diesen Nachweis bezüglich einer Suspension von rotem Phosphor geführt[4]). Daß hier nur eine oberflächliche Analogie mit dem Goldschutze vorliegt, ist sofort ersichtlich, wenn man die beiden Schutzwirkungen mit einander vergleicht. So genügen 0,025 — 0,05 mg Gelatine, um 50 ccm kolloidales Gold vollkommen zu schützen, dagegen reichen 25 mg desselben Kolloids (also das 500 bis 1000fache obiger Menge) noch nicht aus, um die Ausflockung von 50 ccm Phosphorsuspension durch Kochsalz vollkommen hintanzuhalten. Ferner verhindert Rohrzucker die Fällung von Phosphor, nicht aber den Farbenumschlag der kolloidalen Goldlösung.

---

1) BECHHOLD, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1904, Bd. XLVIII, p. 385.

2) NEISSER und FRIEDEMANN, Münchener med. Wochenschr. 1903, No. 11.

3) Z. B. haben NEISSER, FRIEDEMANN und BECHHOLD Schutzwirkungen bei Bakteriensuspensionen festgestellt.

4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 11.

Neuerdings haben ARTHUR MÜLLER und PAUL ARTMANN[1]) die geringsten Mengen Schutzkolloid festgestellt, welche erforderlich sind, um die Ausfällung einiger irreversibler Hydrosole As_2S_3, CdS etc. durch Kochsalzlösung zu verhindern. — Ich gebe die Tabelle hier wieder.

Tabelle 3.

Metallsulfidlösung			Geringste Kolloidmenge in mg					
Substanz	Gehalt	Verwendet cm^3	Casein	Gummi	Leim	Hausenblase	Albumin	Dextrin
As_2S_3 . . .	0,05 %	5	0,16	0,32	0,4	0,55	2,5	50
CdS	0,1 %	3	0,65	1,15	1,8	1,5	8	∞
Ag_2S . . .	0,05 %	5	0,06	0,13	0,18	0,18	0,6	∞

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Schutzkolloide Gummi, Leim, Dextrin etc. auf die kolloidalen Sulfide eine ähnliche, schützende Wirkung ausüben wie auf kolloidales Gold, daß aber der quantitative Ausdruck der Schutzwirkung von Kolloid zu Kolloid wechselt. Rohrzucker übt, wie auf Gold, auch auf Sulfide keinen Schutz aus. — Weiter wurde von MÜLLER und ARTMANN beobachtet, daß Leimlösungen mit den kolloidalen Lösungen von Cadmium- und Arsensulfid unter bestimmten Bedingungen Fällungen geben.

Gerade so wie EBELL bezüglich der kolloidalen Sulfide, und BARUS und SCHNEIDER bezüglich des kolloidalen Silbers, so haben STÖCKL und VANINO[2]) bezüglich des kolloidalen Goldes den Nachweis zu erbringen gesucht, daß es sich hier nur um Suspensionen feiner Teile handle. — Sie haben damit, wie schon BREDIG und COEHN[3]) hervorgehoben, und wie auch aus obigen Ausführungen hervorgeht, nichts wesentlich Neues gebracht: ich selbst hatte meine Flüssigkeiten als weitgehende Zerteilungen des Metalles aufgefaßt, wie schon aus der Einleitung zu meinem ersten Vortrag über diesen Gegenstand[4]) hervorgeht. Gegen die Bezeichnung Suspension

1) Österr. Chemiker-Ztg. 1904, Bd. VII, p. 149—151.

2) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1899, Bd. XXX, p. 98.

3) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1900, Bd. XXXII, p. 129—132.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 1898, Bd. IV, p. 546: „Herr Dr. BREDIG hat uns gestern eine Reihe von interessanten Eigenschaften des elektrischen Lichtbogens vorgeführt. Er erhielt u. a. durch Zerstäuben von Metallen unter Wasser dunkel gefärbte Flüssigkeiten, in denen die Metalle so fein zerteilt waren, daß man sie für gelöst halten könnte; es sind das aber keine Lösungen, denn sie verlieren nach längerem Stehen zum Teil ihren Metallgehalt· Zerteilt man die Metalle noch weiter, so gelangt

mußte ich mich aber wehren, weil meine Flüssigkeiten nach ihrer Beständigkeit und Homogenität unter den Begriff kolloidale Lösung und nicht unter den herkömmlichen Begriff der Chemiker „Suspension“ fallen.

Die Diskussion zwischen STÖCKL und VANINO und mir gab LOBRY DE BRUYN Veranlassung zu einigen sehr bemerkenswerten Äußerungen[1]) über kolloidale Lösungen. LOBRY DE BRUYN berechnete aus dem Molekulargewicht der löslichen Stärke deren Molekulardurchmesser (annähernd 5 $\mu\mu$) und machte darauf aufmerksam, daß Teilchen dieser Größe nach LORD RAYLEIGH groß genug sind, um einfallendes Licht zu polarisieren.

Am Schlusse dieses Abschnittes muß noch auf die wertvollen Arbeiten von SCHULZE, LOTTERMOSER und V. MEYER, PICTON und LINDER, HARDY, SPRING, BILLITZER, QUINCKE, FREUNDLICH u. A. verwiesen worden, welche zum Zwecke hatten, die Gesetzmäßigkeiten der Koagulation durch Elektrolyte festzustellen, und bei welchen mit Vorliebe die kolloidalen Sulfide und Metalle als Versuchsobjekte verwendet wurden. Diese Studien haben im Anschlusse an frühere Arbeiten von SCHEERER, F. SCHULZE, SCHLOESING, BARUS, BODLÄNDER über Klärung von Tontrübungen zu einer näheren Unterscheidung zwischen Ausflockung und Sedimentation[2]) geführt und die Beziehungen zwischen der Ausflockung von Tonteilchen und der Koagulation irreversibler Hydrosole (vergl. Kap. I) ermittelt. Daß die beiden zuletzt erwähnten Vorgänge nicht identisch sind, wurde in Kap. I gezeigt. Es herrscht zur Zeit noch keinerlei Einigkeit über die eigentlichen Ursachen, welche der Koagulation zugrunde liegen, wie ohne weiteres aus dem Vergleich der Anschauungen von BILLITZER, QUINCKE, FREUNDLICH und JORDIS hervorgeht.

Es mag nur nebenbei bemerkt werden, daß die Elektrolyte nicht nur Pektisation oder Koagulation, sondern auch Peptisation der Kolloide bewirken, und daß eine ausreichende Theorie der Kolloide nicht bloß den einen dieser Vorgänge betrachten darf. Gerade bei diesen Vorgängen beeinflußt übrigens die Natur der zerteilten Substanz und die Anwesenheit von Spuren fremder Be-

man zu Flüssigkeiten, die nicht mehr absetzen, zu kolloidalen Lösungen von Metallen. Von solchen Lösungen waren bisher nur diejenigen des Silbers von CA. LEA bekannt.“

1) Rec. des trav. chim. Pays-Bas. 1900, Tome XIX, p. 251—258.

2) Vergl. z. B. SPRING, Bull. d. l'Ac. roy. de Belgique, 1900, No. 7, p. 468; s. ferner Anm. p. 26.

standteile (die auch durch chemische Einwirkung entstehen können) das Verhalten des Hydrosols in höchstem Maße, und es können, so lange diese Umstände unberücksichtigt bleiben, Verallgemeinerungen leicht zu Täuschungen führen.

3. Einige Fragen, die Natur der Hydrosole betreffend.

Es hat sich allmählich mehr und mehr die Überzeugung Bahn gebrochen, daß die kolloidalen Lösungen im wesentlichen feine Zerteilungen ursprünglich fester Körper sind, und es herrscht höchstens eine Meinungsverschiedenheit darüber, ob die das Licht polarisierenden Einzelteilchen in einigen derselben als sehr große Moleküle im Sinne von PICTON und LINDER und LOBRY DE BRUYN [1]) oder als feine Teilchen eines ursprünglich festen Körpers aufzufassen sind [2]).

Im ersteren Falle wären die betreffenden Hydrosole als kristalloide Lösungen mit sehr hohem Molekulargewicht, im letzteren mit BREDIG u. A. als heterogene Gebilde im Sinne der Phasenlehre aufzufassen, wobei man sich vor Augen halten müßte, daß auch die homogenen Lösungen der Kristalloide tatsächlich nur scheinbar homogen sind. (Vergl. Einleitung p. 6.)

Die erwähnte Frage besitzt zweifellos ein hohes, theoretisches Interesse; ihrer einwandfreien Entscheidung stehen aber zur Zeit sehr große Schwierigkeiten entgegen. Wie BREDIG hervorgehoben hat [3]), kann die osmotische Trennungsarbeit bei kolloidalen Lösungen zurückgeführt werden auf teilweise kristalloide Löslichkeit des Kolloids, auf kristalloide Verunreinigungen, auf elektrische Ladung der Einzelteilchen. Solange also diese Einflüsse im einzelnen nicht festgestellt sind, wird man aus dem Ergebnis der osmotischen Methoden nicht mit Sicherheit auf das Molekulargewicht der gelösten Kolloide schließen können.

Es wäre aber die Entscheidung der Frage, ob in den Kolloidlösungen oder in einigen derselben große Moleküle vorliegen, speziell für die kinetische Theorie von großer Wichtigkeit; denn

---

1) Vergl. auch NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl., p. 383.

2) Eine andere Frage, ob die Teilchen in den Hydrosolen fest oder flüssig sind, läßt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit entscheiden. QUINCKE nimmt letzteres an. Vergl. Kap. XX, woselbst auch die von JORDIS aufgeworfene Frage, ob im Hydrosol dieselbe Substanz vorliegt wie im Hydrogel kurz besprochen werden wird.

3) Anorganische Fermente p. 11.

gerade die sehr großen Moleküle, welche einige Forscher in den Hydrosolen annehmen, würden am ehesten ermöglichen, auf rein experimentellem Wege wichtige Folgerungen jener ausgezeichneten Theorie zu bestätigen.

Aus den Resultaten zahlreicher physikalisch-chemischer Untersuchungen geht, unabhägig von jeder Theorie hervor, daß die osmotische Volumenergie[1]), welche bei Kristalloidlösungen einen Teil der Erscheinungen beherrscht, gegenüber den Einflüssen der elektrischen und chemischen Energie, der „Oberflächenenergie“[2]) (und vielleicht noch anderer, nicht näher erkannter Energiearten) in den Hintergrund treten. In dem Zurücktreten oder Fehlen der Volumenergie[3]) stimmen die Hydrosole mit den echten Suspensionen überein, dagegen macht sich abermals ein Unterschied geltend zwischen den zuletzt genannten Zerteilungsarten: Während die elektrische Energie und die Oberflächenenergie noch wesentlich sind für das Gesamtverhalten der ersteren und Reaktionen ermöglichen, die den chemischen täuschend ähnlich sind, verschwindet bei letzteren ihr Einfluß gegenüber demjenigen der Schwerkraft. (Vergl. Kap. I.) Das Verhalten suspendierter grober Pulver wird fast nur mehr durch rein mechanische Einflüsse bestimmt, und die Geschwindigkeit, mit welcher ihre Teilchen zu Boden sinken, läßt sich nach den Gesetzen des mechanischen Ausfallens berechnen[4]).

Es wird, ehe eine ausreichende Theorie der kolloidalen Lösungen geschaffen werden kann, erforderlich sein, durch umfassende Experimentaluntersuchungen die Einflüsse der Energiearten, welche bei den Hydrosolen als wesentlich in Betracht kommen, in jedem speziellen Falle festzustellen; es sind bereits gute Anfänge dazu gemacht worden. Ich brauche hier nur an die Arbeiten von VAN BEMMELEN, SPRING, PATERNO, BARUS und SCHNEIDER, PICTON und LINDER, LOBRY DE BRUYN, BREDIG, BRUNI und PAPPADÀ,

---

1) Über die Ausdrücke Volumenergie, Oberflächenenergie, Distanzenergie vergl. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie, III. Aufl., p. 53, 247, 251.

2) Dieser Ausdruck ist nur deshalb unter Anführungszeichen gesetzt, weil er leicht zu der Vorstellung führen könnte, daß nur die Oberfläche der in den Hydrosolen enthaltenen Teilchen zur Wirkung komme. Es handelt sich hier um eine Wirkung der Teilchen selbst gegeneinander und gegen das umgebende Medium, auf deren Vorhandensein wir aus zahlreichen Beobachtungen schließen können. Dieselbe Energieart wird aber bei makroskopischen Gebilden als Oberflächenenergie in Erscheinung treten.

3) welches ebensowohl im Sinne von OSTWALD, BREDIG, wie im Sinne von LOBRY DE BRUYN gedeutet werden kann.

4) Vergl. BERUS und SCHNEIDER, loc. cit., p. 287.

Lottermoser, Biltz, Billitzer, Quincke, Friedemann u. A. zu erinnern, welche die Erkenntnis der Kolloide sehr gefördert und auch Fragen aufgeworfen haben, welche Beachtung verdienen.

Fassen wir die Hydrosole als weitgehende Zerteilungen ursprünglich fester Körper auf, so ergeben sich sogleich weitere Fragen, von denen einige mit Hilfe der Ultramikroskopie sich entscheiden lassen.

1. Sind die in den kolloidalen Lösungen enthaltenen Teilchen unabhängig voneinander, oder enthält die kolloidale Lösung ein Netzwerk oder Raumgitter von untereinander zusammenhängenden Fäden, dünnen Wänden etc.? Zu letzterer Anschauung würde man geführt, wenn man den Vorgang bei der Auflösung eines Kolloids als bloße Quellungserscheinung auffassen wollte. Wir werden sehen, daß diese Anschauung sich nicht bestätigt hat soweit man in Hydrosolen Teilchen sehen kann, sind sie frei beweglich.

2. Schweben die Teichen ruhig in der Flüssigkeit, oder fallen sie unter dem Einflusse der Schwerkraft langsam zu Boden, oder haben sie vielleicht eine mehr oder weniger lebhafte Eigenbewegung? Ist letzteres der Fall, welcher Art ist dann die Bewegung, ist sie oszillatorisch oder translatorisch? In welchem Verhältnis stehen die zurückgelegten Wegstrecken zu den Dimensionen der Teilchen? Ist die Bewegung eine vorübergehende, durch den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden hervorgebracht, oder eine andauernde?

3. Welche Farbe besitzen die Einzelteilchen, ist eine Beziehung zwischen Teilchengröße und Farbe zu erkennen?

4. Welche Größe besitzen die Einzelteilchen? — Können kolloidale Lösungen bei sorgfältiger Bereitung so homogen hergestellt werden, daß die besten optischen Methoden die Hauptmenge des zerteilten Körpers nicht mehr erkennen lassen, oder ist in allen Fällen ihre Heterogenität mit Hilfe des Lichtstrahls nachweisbar?

Fragen dieser Art sollen in der nachstehenden Experimentaluntersuchung in einzelnen, bestimmten Fällen beantwortet werden; es soll darin auch die Entscheidung getroffen werden über eine Frage, welche die Veranlassung zu dieser Untersuchung gegeben hat:

Bekanntlich hat Faraday in allen von ihm untersuchten Goldhydrosolen sowie in allen Rubingläsern das Auftreten einer diffusen Lichtzerstreuung nachgewiesen (siehe weiter oben). Er sah darin einen Beweis, daß das Gold in diesen Flüssigkeiten nicht

gelöst, sondern in feiner Zerteilung vorhanden sei. Obgleich ich nun durch den unabhängig von FARADAY geführten Nachweis, daß der rotfärbende Körper in meinen Flüssigkeiten metallisches Gold ist, zu derselben Anschauung wie FARADAY gelangt war, daß es sich hier um fein zerteiltes Gold handle, hielt ich doch, gestützt auf meine Erfahrungen, die optische Inhomogenität für ein zufälliges Merkmal der Hydrosole, hervorgerufen durch gröbere Teilchen des im wesentlichen bis zur Homogenität zerteilten (also gelösten)[1]) Körpers. Die Anschauung von FARADAY wurde später von verschiedenen Forschern insbesondere von BREDIG[2]) verteidigt und auf die kolloidalen Lösungen im Allgemeinen ausgedehnt. Gerade dieser Widerspruch veranlaßte mich zu einer eingehenden Untersuchung der Verhältnisse. Mit Hilfe der Ultramikroskopie konnte ich nun die Frage der Entscheidung zuführen, und diese ist zugunsten der von FARADAY, BREDIG u. A. vertretenen Ansicht ausgefallen. Es hat sich herausgestellt, daß die Goldteilchen, welche die Rotfärbung der kolloidalen Lösungen bedingen, auch dieselben sind, welche das Licht polarisieren. —

Andrerseits hat sich aber auch gezeigt, daß die Teilchen der besonders klaren, kolloidalen Goldlösungen den molekularen Dimensionen sehr nahe stehen, und daß die optische Inhomogenität der genannten Flüssigkeiten kaum größer ist als diejenige vieler kristalloider Lösungen[3]); sie ist in beiden Fällen kaum mehr nachweisbar.

IIIa. Gründe, welche für die Homogenität der Goldhydrosole sprachen. Entwicklung der Ultramikroskopie.

Da die eben erwähnte Anschauung auf eine große Reihe von Erfahrungen gestützt war, die ich in ihren Details niemals der Öffentlichkeit übergeben habe und jetzt, wo die Sache in anderer Weise erledigt worden ist, nicht mehr zu publizieren

1) „gelöst“ im Sinne der Definition der Lösungen. — Damals sah ich die Lösungen in Übereinstimmung mit der ziemlich allgemein verbreiteten Anschauung — als vollkommen optisch homogene Zerteilungen an. Die diesbezüglichen Untersuchungen von SPRING und LOBRY DE BRUYN (vergl. Einleitung) waren damals noch nicht bekannt.

2) BREDIG, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 41.

3) Vergl. LOBRY DE BRUYN loc. cit.

brauche, so seien hier nur kurz die Gründe wiedergegeben, auf welchen jene Anschauung beruht[1]).

Ich führe dieselbe hier an mit der ganz speziellen Absicht, zu zeigen, daß Gründe ähnlicher Art, die zweifellos zur Stütze der Anschauung, daß die Lösungen im allgemeinen homogen seien, herangezogen werden, nicht zwingend zu sein brauchen.

„Meine Ansicht stützte sich zunächst auf die Beobachtung, daß die von mir hergestellten Hydrosole des Goldes (kolloidale Goldlösungen) meistens zwar eine im auffallenden Lichte bemerkbare, schwache, diffuse Zerstreuung aufwiesen, zuweilen aber sehr klar[2]), zuweilen sehr stark getrübt waren".

„Alle diese Flüssigkeiten enthielten trotz ihres verschiedenen Aussehens die gleiche Menge metallischen Goldes, wie ich mich durch Analyse wiederholt überzeugen konnte, waren rot gefärbt und zeigten auch annähernd dasselbe Verhalten gegen Reagentien"[3]).

„Da also diese Flüssigkeiten im allgemeinen die gleichen Eigenschaften untereinander aufwiesen, sich fast nur durch ihre größere oder geringere Trübung von einander unterschieden, durfte ich annehmen, daß die Trübung ein zufälliges Merkmal, hervorgerufen durch die Anwesenheit größerer Goldteilchen, nicht aber ein wesentliches Merkmal kolloidaler Goldlösungen sei.

„Die Trübung erwies sich stets mehr oder weniger stark polarisiert, ein Beweis für die Kleinheit der trübenden Teilchen selbst bei stark getrübten Flüssigkeiten.

„Eine weitere Stütze erhielt die erwähnte Annahme durch die quantitative Prüfung der Empfindlichkeit des Nachweises von zerteiltem Golde durch den Lichtkegel, welche ergab, daß man in stark getrübten Flüssigkeiten (nach entsprechender Verdünnung) auf diesem Wege noch weniger als 10^{-8} mg Gold mit bloßem Auge an der deutlichen Spur des Lichtkegels erkennen konnte[4]), also geringere Substanzmengen, als KIRCHHOFF und BUNSEN mit

1) ZSIGMONDY, Verhandl. d. Deutschen physikal. Gesellsch. 1903, Bd. V, p. 209.

2) So klar, daß der Lichtkegel kaum stärker bemerkbar war, als in destilliertem Wasser.

3) Sie wurden durch Elektrolyte unter Blaufärbung gefällt. Bei quantitativer Prüfung ergaben sich jedoch gewisse Unterschiede.

4) Da bei Anwendung von Sonnen- oder Bogenlicht der diffuse Lichtkegel im destillierten Wasser störend wirkte, wurden diese Versuche mit Auerlicht durchgeführt, das in dem von mir verwendeten Verdünnungswasser keinen Lichtkegel erkennen ließ.

Hilfe der Spektralanalyse nachgewiesen hatten. Stark getrübte Goldflüssigkeiten von 0,0005 Proz. Gehalt wurden auf das 100- bis 1000fache Volumen verdünnt; die farblosen, verdünnten Flüssigkeiten zeigten immer noch einen intensiveren Lichtkegel als die unverdünnten, ungetrübten Flüssigkeiten von 0,0005 Proz. Gehalt.

„Da nun das Hinzufügen einer geringen Menge der stark getrübten Flüssigkeit zu der ganz klaren genügte, um ihr die mit dem Lichtkegel nachweisbare polarisierte Zerstreuung des erstgeschilderten Hydrosols zu erteilen, so war damit ein Nachweis erbracht, wie klein die Menge gröber zerteilten Goldes zu sein braucht, um in einer als homogen vorausgesetzten Goldlösung die erwähnte diffuse Zerstreuung hervorzurufen.

„Ich mußte mir aber eingestehen, daß die genannten Tatsachen zwar für meine Anschauung sprachen, aber immer noch keinen Beweis für das Vorhandensein einer optisch leeren kolloidalen Goldlösung erbrachten. Ich hoffte der Wahrheit näher zu kommen durch mikroskopische Betrachtung des Lichtkegels."

Ehe ich auf diese näher eingehe, sei hier nur erwähnt, daß die ultramikroskopische Untersuchung zur Entscheidung der Frage geführt hat. Danach sind sämtliche rotfärbende Goldteilchen am Zustandekommen des polarisierten Lichtkegels beteiligt[1], und die größere oder geringere Trübung der kolloidalen Goldlösungen rührt daher, daß die Goldteilchen, welche die Rotfärbung hervorrufen, in einem Falle größer, im anderen kleiner sind.

Dieses Resultat, welches der früher von mir vertretenen Anschauung widerspricht, ist von großer Bedeutung für die Beurteilung der kolloidalen Lösungen im allgemeinen.

Durch die Beobachtungen von Fizeau[2]) und von Ambronn[3]) war bekannt geworden, daß sehr enge Lichtspalten noch gesehen werden können, selbst wenn ihre Breite beträchtlich unterhalb der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegt. Je enger der Lichtspalt wird, um so geringer wird die Helligkeit seines mikroskopischen Bildes, dessen Breite sich aber, von einer gewissen Grenze ab, nicht weiter ändert.

---

1) Nur im Falle der nahezu homogenen Goldlösungen ist diese Entscheidung nicht mit Sicherheit zu treffen, es liegt aber nahe, auch hier die schwache Spur des Lichtkegels dem vorhandenen Golde zuzuschreiben.

2) Pogg. Ann. 1862, Bd. CXVI, p. 478.

3) Wied. Ann. 1893, Bd. XLVIII, p. 217—222.

Es schien mir nun wahrscheinlich, daß die in den Goldhydrosolen vorausgesetzten gröberen Teilchen, deren ausgesprochenes Vermögen, die einfallenden Strahlen zu zerstreuen, mir durch die oben erwähnten Versuche bekannt war, durch mikroskopische Betrachtung des Lichtkegels auch einzeln wahrnehmbar gemacht werden könnten; denn wenn die kleinen Teilchen genügend Sonnenlicht reflektierten, so mußten sie, selbst wenn ihre Größe unter der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens lag, ebenso wie die engen Lichtspalte unter dem Mikroskope einzeln wahrnehmbar sein und sich gewissermaßen wie Trümmer von solchen Lichtspalten verhalten.

Die mikroskopische Untersuchung sollte mir auch Aufschluß darüber geben, ob der zwischen den gröberen Einzelteilchen liegende Raum optisch leer oder mit kleineren Goldteilchen erfüllt wäre.

Tatsächlich konnte ich in zwei stark getrübten Flüssigkeiten [AuP_8 und Au_{54}[1])] bei Sonnenlicht unter Anwendung einer etwa 100fachen Vergrößerung die Anwesenheit von Tausenden glänzender Goldteilchen nachweisen, deren Größe, wie eine Überschlagsrechnung aus den Teilchenabständen und der vorhandenen Goldmenge ergab, kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sein mußte. Bei gewöhnlicher Beleuchtung[2]) waren sie selbst mit den besten Objektiven nicht wahrnehmbar.

Die Anordnung des für diesen Zweck zusammengestellten Apparats war folgende:

Die Sonnenstrahlen fielen auf den Spiegel S (Fig. 1), wurden von diesem auf die Linse L geworfen und von derselben im Brennpunkt b vereinigt, auf den das Mikroskop schwacher Vergrößerung (Objektiv A. HUYGENS Okular 2 und 4) eingestellt war[3]).

Nach dieser Methode wurden im April 1900 noch Lösungen von Leim, Gelatine, Traganth, Zinnsäure, auch ein Silberhydrosol gröberer Zerteilung untersucht. In allen diesen Flüssigkeiten wurden neben allgemeiner Erhellung des Lichtkegels auch Einzelteilchen wahrgenommen[4]), bei Silberhydrosol aber sah man einen blendend hellen Lichtkegel, der erst bei weitgehender Verdünnung

1) AuP_8 enthielt goldglänzende Teilchen, die nach ca. 8 Tagen absetzten. Au_{54} war über ein halbes Jahr alt und hatte in dieser Zeit nur sehr wenig Gold abgesetzt. Die Farbe der Teilchen war grün, die der Flüssigkeit hell purpurrot.

2) und auch bei Anwendung der damals gebräuchlichen Dunkelfeldbeleuchtung.

3) QUINCKE hat Seitenbeleuchtung mit Lampen- oder Sonnenlicht angewendet, um die elektrische Wanderung der Stärkekörner etc., bei 30facher Vergrößerung, zu beobachten (Pogg. Ann., Bd. CXIII, p. 568, 1861).

4) Einige dieser Einzelteilchen polarisieren das Licht, andere dagegen nicht.

in Einzelteilchen aufgelöst werden konnte. — Von kolloidalen Goldlösungen wurden noch Au_{60} und AuP_3 untersucht.

Die wenig getrübte Goldlösung Au_{60} (0,005 Proz. Au) zeigte einen grünen Lichtkegel, der bei Verdünnung verschwand, ohne daß man Einzelteilchen hätte wahrnehmen können; die ganz klare Goldlösung AuP_3 (0,005 Au) ließ überhaupt nur einzelne, vergoldete Staubteilchen erkennen, während der Raum zwischen ihnen optisch leer erschien. Daß derselbe dennoch das Gold in unsichtbarer Form enthielt, lehrte ein Versuch: durch Hinzufügen von Kochsalz wurde das kolloidale Gold koaguliert, und nun war die Flüssigkeit dicht erfüllt mit lebhaft glänzenden Teilchen.

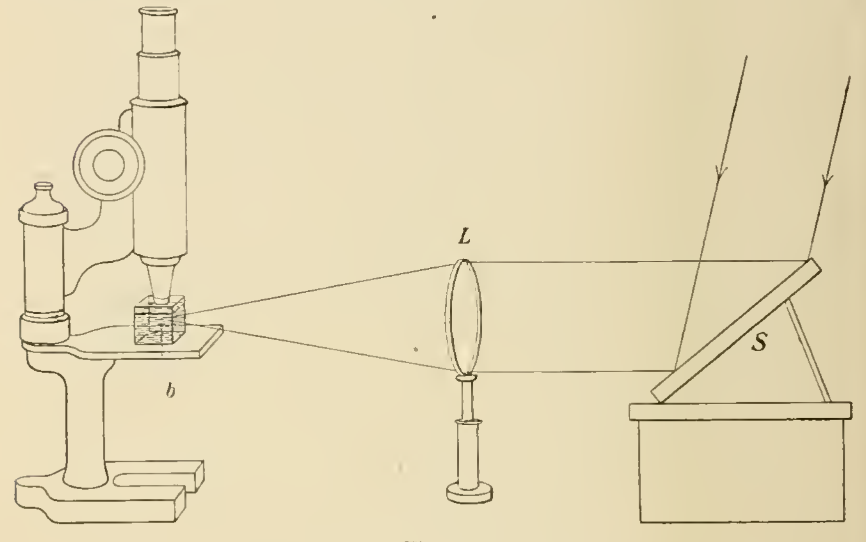


Fig. 1.

Durch diese Versuche waren mehrere Fragen von Wichtigkeit entschieden worden:

1. war erwiesen, daß das Gold in den verschiedensten Graden der Zerteilung in einer Flüssigkeit enthalten sein kann ohne abzusetzen;
2. war gezeigt worden, daß man Gold anscheinend bis zur optischen Homogenität zerteilen kann[3].

---

[3] Die spätere ultramikroskopische Untersuchung von Goldrubingläsern lehrte, daß man in solchen, homogen erscheinenden Zerteilungen den polarisierten Lichtkegel noch wahrnehmen kann, wenn man Objektive von hoher Apertur auf den äußersten Rand des Präparats einstellt und auf diese Weise die Absorption des einfallenden und abgebeugten Lichts möglichst vermeidet. Dies muß beachtet werden bei Untersuchung homogen erscheinender, gefärbter Lösungen.



